

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

TOHEI, Masamichi
Idemitsu Kosan Co., Ltd.
24-4, Anesakikaigan
Ichihara-shi, Chiba 299-0107
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 13 November 2000 (13.11.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference CN00008	
International application No. PCT/JP00/01101	International filing date (day/month/year) 25 February 2000 (25.02.00)

1. The following indications appeared on record concerning: <input checked="" type="checkbox"/> the applicant <input type="checkbox"/> the inventor <input type="checkbox"/> the agent <input type="checkbox"/> the common representative									
Name and Address IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD. 6-1, Shiba 5-chome Minato-ku Tokyo 108-0014 Japan	<table border="1"> <tr> <td>State of Nationality JP</td> <td>State of Residence JP</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Telephone No.</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Facsimile No.</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Teleprinter No.</td> </tr> </table>	State of Nationality JP	State of Residence JP	Telephone No.		Facsimile No.		Teleprinter No.	
State of Nationality JP	State of Residence JP								
Telephone No.									
Facsimile No.									
Teleprinter No.									
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning: <input type="checkbox"/> the person <input type="checkbox"/> the name <input checked="" type="checkbox"/> the address <input type="checkbox"/> the nationality <input type="checkbox"/> the residence									
Name and Address IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD. 6-1, Yokoami 1-chome Sumida-ku Tokyo 130-0015 Japan	<table border="1"> <tr> <td>State of Nationality JP</td> <td>State of Residence JP</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Telephone No.</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Facsimile No.</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Teleprinter No.</td> </tr> </table>	State of Nationality JP	State of Residence JP	Telephone No.		Facsimile No.		Teleprinter No.	
State of Nationality JP	State of Residence JP								
Telephone No.									
Facsimile No.									
Teleprinter No.									
3. Further observations, if necessary:									
4. A copy of this notification has been sent to: <table border="0"> <tr> <td><input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office</td> <td><input type="checkbox"/> the designated Offices concerned</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/> the International Searching Authority</td> <td><input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned</td> </tr> <tr> <td><input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority</td> <td><input type="checkbox"/> other:</td> </tr> </table>		<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned	<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned	<input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:		
<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned								
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned								
<input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:								

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Sean Taylor Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

KATAOKA, Makoto
Idemitsu Kosan Co., Ltd.
Intellectual Property Center
24-4, Anesakikaigan
Ichihara-shi
Chiba 299-0107
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 07 août 2001 (07.08.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference CN00008	
International application No. PCT/JP00/01101	International filing date (day/month/year) 25 février 2000 (25.02.00)

1. The following indications appeared on record concerning:	
<input type="checkbox"/> the applicant	<input type="checkbox"/> the inventor <input checked="" type="checkbox"/> the agent <input type="checkbox"/> the common representative
Name and Address TOHEI, Masamichi Idemitsu Kosan Co., Ltd. 24-4, Anesakikaigan Ichihara-shi, Chiba 299-0107 Japan	State of Nationality
	State of Residence
	Telephone No.
	Facsimile No.
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:	
<input checked="" type="checkbox"/> the person	<input type="checkbox"/> the name <input type="checkbox"/> the address <input type="checkbox"/> the nationality <input type="checkbox"/> the residence
Name and Address KATAOKA, Makoto Idemitsu Kosan Co., Ltd. Intellectual Property Center 24-4, Anesakikaigan Ichihara-shi Chiba 299-0107 Japan	State of Nationality
	State of Residence
	Telephone No.
	Facsimile No.
3. Further observations, if necessary:	
4. A copy of this notification has been sent to:	
<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Susumu Kubo
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
 United States Patent and Trademark
 Office
 Box PCT
 Washington, D.C.20231
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 23 October 2000 (23.10.00)	
International application No. PCT/JP00/01101	Applicant's or agent's file reference CN00008
International filing date (day/month/year) 25 February 2000 (25.02.00)	Priority date (day/month/year) 26 February 1999 (26.02.99)
Applicant YABUNOUCHI, Nobuhiro et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

25 September 2000 (25.09.00)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Maria Kirchner Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

TOHEI, Masamichi
Idemitsu Kosan Co., Ltd.
24-4, Anesakikaigan
Ichihara-shi, Chiba 299-0107
JAPON

Date of mailing (day/month/year)

31 August 2000 (31.08.00)

Applicant's or agent's file reference

CN00008

IMPORTANT NOTICE

International application No.

PCT/JP00/01101

International filing date (day/month/year)

25 February 2000 (25.02.00)

Priority date (day/month/year)

26 February 1999 (26.02.99)

Applicant

IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD. et al

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
CA,EP,JP,SG

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on
31 August 2000 (31.08.00) under No. WO 00/50469

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

J. Zahra

Telephone No. (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

TOHEI, Masamichi
Idemitsu Kosan Co., Ltd.
24-4, Anesakikaigan
Ichihara-shi, Chiba 299-0107
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 27 April 2000 (27.04.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference CN00008	
International application No. PCT/JP00/01101	
International publication date (day/month/year) Not yet published	
International filing date (day/month/year) 25 February 2000 (25.02.00)	Priority date (day/month/year) 26 February 1999 (26.02.99)
Applicant IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD. et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
26 Febr 1999 (26.02.99)	11/50668	JP	14 Apr 2000 (14.04.00)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer Taïeb Akremi Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01101

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ , C08F 4/646, C08F 4/642, C08F 210/00, C08F 212/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ , C08F 4/60-4/70, C08F 210/00-210/18, C08F 212/00-212/212/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, 707013, A1 (IDEMITSU KOSAN COMPANY LIMITED), 17 April, 1996 (17.04.96), Claims; page 6, lines 8 to 25 & JP, 7-33812, A & US, 5747614, A & WO, 95/01378, A1	1,3-5,10-14 1,3-5,10-14
PX	EP, 911346, A2 (Idemitsu Petrochemical Co.,Ltd), 28 April, 1999 (28.04.99), Claims; page 17, lines 21 to 29 & JP, 11-189620, A	 1,3-5,10, 11,14
X	JP, 10-168112, A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 23 June, 1998 (23.06.98), Claims; Par. Nos. 0098, 0099, 0102, 0103 (Family: none)	2,6-14
Y	JP, 9-176220, A (Sumitomo Chemical Company, Limited), 08 July, 1997 (08.07.97), Claims; Par. Nos. 0024 to 0026, 0036 (Family: none)	2,6-14
Y	JP, 9-165410, A (Elf Atochem SA.), 24 June, 1997 (24.06.97), Claims; Par. Nos. 0028, 0041, 0053	2,6-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

*

Special categories of cited documents:

"A"

document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E"

earlier document but published on or after the international filing date

"L"

document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O"

document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P"

document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 May, 2000 (11.05.00)

Date of mailing of the international search report

23.05.00

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01101

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	& EP, 774470, A1 & CA, 2190023, A & KR, 97027115, A	
Y	EP, 417313, A1 (IDEMITSU KOSAN COMPANY LIMITED), 20 March, 1991 (20.03.91), Claims & JP, 3-7705, A & US, 5260394, A & KR, 9512724, B1 & WO, 90/11305, A1	2,6-14
A	JP, 9-255711, A (Mitsui Petrochemical Ind. Ltd.), 30 September, 1997 (30.09.97), Claims; Par. No. 0115 (Family: none)	1-14
A	JP, 9-278817, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 28 October, 1997 (28.10.97), Claims; Par. Nos. 0037 to 0039 (Family: none)	1-14

THIS PAGE BLANK (USPTO)

EP .  PCT
国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 CN00008	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JP00/01101	国際出願日 (日.月.年) 25.02.00	優先日 (日.月.年) 26.02.99	
出願人(氏名又は名称) 出光石油化学株式会社			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

- a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。
☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
- b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。
☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
 第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。 ☒ なし
☐ 出願人は図を示さなかった。
☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹, C08F 4/646, C08F 4/642, C08F 210/00, C08F 212/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹, C08F 4/60-4/70, C08F 210/00-210/18, C08F 212/00-212/212/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP, 707013, A1 (IDEMITSU KOSAN COMPANY LIMITED) 17. 4月. 1996 (17. 04. 96), 特許請求の範囲、 6頁8-25行& JP, 7-33812, A&US, 574761 4, A&WO, 95/01378, A1	1, 3-5, 10-14
PX	EP, 911346, A2 (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd) 28. 4月. 1999 (28. 04. 99), 特許請求の範囲、 17頁21-29行& JP, 11-189620, A	1, 3-5, 10-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 05. 00

国際調査報告の発送日

23.05.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区蔵が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小出 直也

4 J

9640

電話番号 03-3581-1101 内線 3493

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 10-168112, A (三井化学株式会社) 23. 6月. 1998 (23. 06. 98), 特許請求の範囲、 0098, 0099, 0102, 0103段落 (ファミリーなし)	1, 3-5, 10, 11, 14
Y	JP, 9-176220, A (住友化学工業株式会社) 8. 7月. 1997 (08. 07. 97), 特許請求の範囲、0 024-0026, 0036段落 (ファミリーなし)	2, 6-14
Y	JP, 9-165410, A (エルフ・アトケム・エス・アー) 24. 6月. 1997 (24. 06. 97), 特許請求の範囲、 0028, 0041, 0053段落&EP, 774470, A1 & CA, 2190023, A&KR, 97027115, A	2, 6-14
Y	EP, 417313, A1 (IDEMITSU KOSAN COMPANY LIMITED) 20. 3月. 1991 (20. 03. 91), 特許請求の範囲& JP, 3-7705, A&US, 5260394, A&KR, 95 12724, B1&WO, 90/11305, A1	2, 6-14
A	JP, 9-255711, A (三井石油化学工業株式会社) 30. 9月. 1997 (30. 09. 97), 特許請求の範囲、 0115段落 (ファミリーなし)	1-14
A	JP, 9-278817, A (出光興産株式会社) 28. 10月. 1997 (28. 10. 97), 特許請求の範 囲、0037-0039段落 (ファミリーなし)	1-14

THIS PAGE BLANK (USPTO)

4T
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference CN00008	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/01101	International filing date (day/month/year) 25 February 2000 (25.02.00)	Priority date (day/month/year) 26 February 1999 (26.02.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 4/646, 4/642, 210/00, 212/08		
Applicant IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>6</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input checked="" type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 25 September 2000 (25.09.00)	Date of completion of this report 01 February 2001 (01.02.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/01101

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/JP 00/01101

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	2, 5-9, 12, 13	YES
	Claims	1, 3, 4, 10, 11, 14	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-14	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

This international preliminary examination report has been prepared with reference to documents D1-D5 below.

D1 : JP, 10-168112, A

D2 : EP, 707013, A1 (& JP, 7-33812, A)

D3 : EP, 417313, A1 (& JP, 3-7705, A)

D4 : JP, 9-176220, A

D5 : JP, 9-165410, A

Claims 1, 3, 4, 10, 11 and 14

Claims 1, 3, 4, 10, 11 and 14 are not novel over D1. They also do not involve an inventive step in the light of D2.

D1 discloses a catalyst which catalyses the copolymerization of ethylene and styrene and comprises (A) a transition metal compound and (B) an organic aluminium oxy compound, and optionally (C) an organic aluminium compound (claims and paragraph [0098]).

It also discloses "dimethylaluminium methoxide" or "diisobutylaluminium methoxide", corresponding to ingredient (C) in the present application, as (C) an organic aluminium compound (paragraph [0102]).

D2 discloses a catalyst which catalyses the copolymerization of olefins with styrene and comprises a

THIS PAGE BLANK (USPTO)

transition metal compound, an aluminoxane and a Lewis acid (claims).

It also indicates that an alkylalkoxyaluminum compound represented by a general formula (VIII)
 $R^{11}_xAl(OR^{12})_yH_zZ^1_u$ can be used as the Lewis acid (page 6, lines 8-25).

A person skilled in the art could easily adopt a compound such as a dialkylaluminium methoxide included within the aforementioned general formula as the Lewis acid.

Claim 5

Claim 5 does not involve an inventive step, in the light of D1 or D2.

Production of a dialkylaluminium methoxide in D1 or D2 by reacting the corresponding trialkylaluminium with methanol is obvious to a person skilled in the art. And a person skilled in the art could easily employ the aforementioned starting compounds by adding them separately to the catalyst composition.

Claims 12 and 13

Claims 12 and 13 do not involve an inventive step, in the light of D2.

The transition compounds indicated in D2 satisfy the conditions specified in Claims 12 and 13.

Claims 2-4, 6 and 10-14

Claims 2-4, 6 and 10-14 do not involve an inventive step in the light of D3 and D4.

D3 discloses production of a styrene/olefin copolymer by using a catalyst comprising a transition metal compound and an aluminoxane (claims).

D4 discloses a process for polymerizing an olefin or styrene by using a transition metal and a co-catalyst,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP 00/01101

with an organic aluminium compound being used instead of an aluminoxane as the co-catalyst, and indicates that an alkylaluminium alkoxide can be used as the organic aluminium compound (claims and paragraphs [0002]-[0006], [0024]-[0026] and [0036]).

Although D4 does not explicitly mention copolymerization of styrene with an olefin, a person skilled in the art could easily put the disclosures of D3 and D4 together to produce an olefin/styrene copolymer using the catalyst and process disclosed in D4.

Claims 2-4 and 6-14

Claims 2-4 and 6-14 do not involve an inventive step, in the light of D3-D5.

D5 discloses olefin polymerization using a transition metal compound with a co-catalyst, using a compound obtained by reacting an alkylaluminium with a tertiary alcohol (such as triphenylmethanol) as an alternative to an aluminoxane as a co-catalyst (claims and paragraphs [0002]-[0007], [0028], [0041] and [0053]), and this co-catalyst is equivalent to ingredient (C) in the invention of the present application.

As disclosed in D3 and D4, it was known before the filing date of the present application that it is possible to polymerize styrene as well as olefins with catalysts for olefin polymerization using a transition metal oxide and a co-catalyst and that olefin/styrene copolymers can be made by such catalysts.

Therefore, a person skilled in the art could easily conceive of producing an olefin/styrene copolymer using a catalyst disclosed in D5.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/01101

VI. Certain documents cited

1. Certain published documents (Rule 70.10)

<u>Application No. Patent No.</u>	<u>Publication date (day/month/year)</u>	<u>Filing date (day/month/year)</u>	<u>Priority date (valid claim) (day/month/year)</u>
JP,11-189620,A EX	13 July 1999 (13.07.1999)	18 September 1998 (18.09.1998)	24 October 1997 (24.10.1997)

2. Non-written disclosures (Rule 70.9)

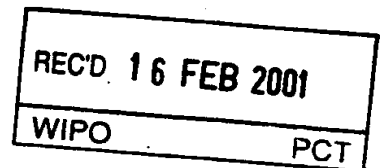
<u>Kind of non-written disclosure</u>	<u>Date of non-written disclosure (day/month/year)</u>	<u>Date of written disclosure referring to non-written disclosure (day/month/year)</u>

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]



出願人又は代理人 の書類記号 CN00008	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/01101	国際出願日 (日.月.年) 25.02.00	優先日 (日.月.年) 26.02.99
国際特許分類(IPC) Int. Cl ⁷ , C08F 4/646, C08F 4/642, C08F 210/00, C08F 212/08		
出願人(氏名又は名称) 出光石油化学株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 5 ページからなる。

☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

I ☒ 国際予備審査報告の基礎

II ☐ 優先権

III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成

IV ☐ 発明の単一性の欠如

V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明

VI ☒ ある種の引用文献

VII ☐ 国際出願の不備

VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 25.09.00	国際予備審査報告を作成した日 01.02.01	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 小出 直也	4 J 9640
電話番号 03-3581-1101		内線 3493

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)

請求の範囲

2, 5-9, 12, 13

有

請求の範囲

1, 3, 4, 10, 11, 14

無

進歩性(IS)

請求の範囲

有

請求の範囲

1-14

無

産業上の利用可能性(IA)

請求の範囲

1-14

有

請求の範囲

無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

この国際予備審査報告は、以下の文献D1-D5に基いて作成した。

D1: JP, 10-168112, A

D2: EP, 707013, A1 (& JP, 7-33812, A)

D3: EP, 417313, A1 (& JP, 3-7705, A)

D4: JP, 9-176220, A

D5: JP, 9-165410, A

(請求の範囲1, 3, 4, 10, 11, 14について)

請求の範囲1, 3, 4, 10, 11, 14はD1により新規性を有さない。またD2により進歩性を有さない。

D1には、オレフィンとスチレンを共重合させる触媒であって、(A)遷移金属化合物、(B)有機アルミニウムオキシ化合物、必要に応じて(C)有機アルミニウム化合物からなる触媒が記載されている(特許請求の範囲, 0098段落)。

また、(C)有機アルミニウム化合物として、本願の(C)成分に該当する「ジメチルアルミニウムメトキシド」、「ジイソブチルアルミニウムメトキシド」が記載されている(0102段落)。

D2には、オレフィンとスチレンを共重合させる触媒であって、遷移金属化合物、アルミノキサン及びルイス酸からなる触媒が記載されている(特許請求の範囲)。

また、ルイス酸として一般式(VIII) $R^{11}Al(OR^{12})_2$, H, Z^{11} で表されるアルキルアルコキシアルミニウムが使用できることが記載されている(6頁8行-25行)。

当業者であれば、ルイス酸として上記一般式に含まれるジアルキルアルミニウムメトキシド等を採用することは容易である。

(請求の範囲5について)

請求の範囲5はD1またはD2により進歩性を有さない。

D1及びD2において、ジアルキルアルミニウムメトキシドが、対応するトリアルキルアルミニウムとメタノールとの反応によって得られることは当業者に自明である。当業者であれば、これらの原料化合物を別々に触媒組成物に添加して使用することは容易である。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VI. ある種の引用文献

1. ある種の公表された文書 (PCT規則70.10)

出願番号 特許番号	公知日 (日. 月. 年)	出願日 (日. 月. 年)	優先日 (有効な優先権の主張) (日. 月. 年)
JP, 11-189620, A EX	13. 07. 99	18. 09. 98	24. 10. 97

2. 書面による開示以外の開示 (PCT規則70.9)

書面による開示以外の開示の種類	書面による開示以外の開示の日付 (日. 月. 年)	書面による開示以外の開示に言及している 書面の日付 (日. 月. 年)
-----------------	------------------------------	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)

補充欄 (いずれかの欄の大きさが足りない場合に使用すること)

第 V 欄の続き

(請求の範囲 1 2, 1 3 について)

請求の範囲 1 2, 1 3 は D 2 により進歩性を有さない。

D 2 に記載されている遷移金属化合物は請求の範囲 1 2, 1 3 の条件を満足している。

(請求の範囲 2-4, 6, 10-14 について)

請求の範囲 2-4, 6, 10-14 は D 3, D 4 により進歩性を有さない。

D 3 には、遷移金属化合物とアルミノキサンからなる触媒を用いてスチレン-オレフィン共重合体を得ることが記載されている (特許請求の範囲)。

D 4 には、遷移金属化合物と助触媒を用いてオレフィンまたはスチレンの重合を行うにあたり、助触媒としてアルミノキサンに代えて有機アルミニウム化合物を使用する方法が記載されており、有機アルミニウム化合物としてはアルキルアルミニウムアルコキシドが使用できることが記載されている (特許請求の範囲、0002-0006, 0024-0026, 0036 段落)。

D 4 にはオレフィンとスチレンの共重合を行うことについて具体的な記載はないものの、D 3 及び D 4 の記載を総合すれば、D 4 に記載の触媒及び重合方法によってオレフィンスチレン共重合体を得ることは当業者に容易である。

(請求の範囲 2-4, 6-14 について)

請求の範囲 2-4, 6-14 は D 3-D 5 により進歩性を有さない。

D 5 には、遷移金属化合物及び助触媒を用いてオレフィンの重合を行うにあたり、助触媒としてアルミノオキシサンの代替品として第 3 級アルコール (トリフェニルメタノール等) とトリアルキルアルミニウムを反応させて得られる化合物を使用することが記載されており (特許請求の範囲、0002-0007, 0028, 0041, 0053 段落)、この助触媒は本願発明の成分 (C) に相当する。

一方、D 3, D 4 に記載のとおり、遷移金属化合物と助触媒を用いるオレフィン重合用触媒では、オレフィンだけでなくスチレンも同様に重合できること、そのような触媒を用いてオレフィンスチレン共重合体を製造することが本願出願前に公知である。

したがって、D 5 に記載の触媒を用いてオレフィンスチレン共重合体を得ることは、当業者が容易に想到することである。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類7 C08F 4/646, 4/642, 210/00, 212/08	A1	(11) 国際公開番号 WO00/50469 (43) 国際公開日 2000年8月31日 (31.08.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01101 (22) 国際出願日 2000年2月25日 (25.02.00) (30) 優先権データ 特願平11/50668 1999年2月26日 (26.02.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP] 〒108-0014 東京都港区芝五丁目6番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 荻ノ内伸浩 (YABUNOUCHI, Nobuhiro) [JP/JP] 石原伸英 (ISHIHARA, Nobuhide) [JP/JP] 横田清彦 (YOKOTA, Kiyohiko) [JP/JP] 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 東平正道 (TOHEI, Masamichi) 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 出光興産株式会社内 Chiba, (JP)		(81) 指定国 CA, JP, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: CATALYST FOR OLEFIN/STYRENE COPOLYMERIZATION AND PROCESS FOR PRODUCING OLEFIN/STYRENE COPOLYMER (54) 発明の名称 オレフィンスチレン類共重合用触媒及びオレフィンスチレン系共重合体の製造方法 (57) Abstract A catalyst for olefin/styrene copolymerization which comprises (A) a transition metal compound, (B) a compound capable of forming an ionic complex together with an oxygenic compound or a transition metal compound, and (C) a specific compound, e.g., a product of the reaction of triphenylmethyl alcohol with triisobutylaluminum, and optionally contains (D) an alkylating agent; and a process for producing an olefin/styrene copolymer with the catalyst. The catalyst has improved activity in polymerization, so that the amount of a promoter to be used, such as an oxygenic compound, can be reduced. Thus, an olefin/styrene copolymer can be efficiently produced at a low cost.		

本発明は、(A)遷移金属化合物、(B)酸素含有化合物又は遷移金属化合物とイオン性の錯体を形成しうる化合物、(C)例えば、トリフェニルメチルアルコールとトリイソブチルアルミニウムとの反応生成物のような特定の化合物、さらに必要に応じて、(D)アルキル化剤からなるオレフィーン-スチレン系共重合用触媒及びそれを用いたオレフィーン-スチレン系共重合体の製造方法であり、重合活性が向上し、酸素含有化合物等の助触媒の使用量を低減することができ、オレフィーン-スチレン系共重合体を効率よく、安価に製造することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサオ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	MN	モンゴル	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MX	メキシコ	US	米国
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MZ	モザンビーク	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノールウェー	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国				

明 細 書

オレフィーンスチレン類共重合用触媒及びオレフィーンスチレン系共重合体の製造方法

技術分野

本発明は、オレフィーンスチレン類共重合用触媒及びオレフィーンスチレン系共重合体の製造方法に関し、詳しくは、特定の化合物をその一成分とするオレフィーンスチレン類共重合用触媒及び該触媒を用いた、安価な、しかも効率のよいオレフィーンスチレン系共重合体の製造方法に関する。

背景技術

近年、 π 配位子を有し、該 π 配位子と中心金属元素とが任意の基を介して結合してなる遷移金属化合物を触媒成分とするオレフィン系重合体製造用触媒、いわゆるメタロセン触媒が開発され、オレフィン系重合体の製造に供されている。

しかしながら、このような触媒を用いて十分な活性を得るためには、アルミノキサン等の多量の助触媒を必要とすることから、全触媒コストとしては高価なものになり、また、生成ポリマー中に助触媒に起因する触媒残渣が存在し、ポリマーの着色等の原因にもなるという問題があった。

かかる状況に鑑み、助触媒の使用量を減らすべく、粘土や粘土鉱物等を代わりに用いる技術等が提案されている（特開平０５－３０１９１７号公報，特開平０６－１３６０４７号公報，特開平０９－１６４５１０

号，特開平０１－００９２０６号公報等）。

しかし、これらにおいても、十分な高活性のものが得られていないのが現状である。

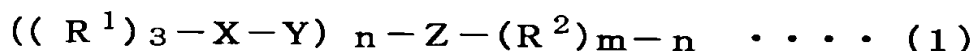
本発明は、オレフィーンスチレン系共重合体を効率よく、安価に製造しうるオレフィーンスチレン類共重合用触媒及びオレフィーンスチレン系共重合体の製造方法を提供することを目的とするものである。

発明の開示

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の化合物をその一成分とする重合用触媒を用いることにより重合活性が向上し、酸素含有化合物等の助触媒の使用量を低減することができることを見出し、本発明を完成させるに至ったものである。

すなわち、本発明は、以下のオレフィーンスチレン類共重合用触媒及びオレフィーンスチレン系共重合体の製造方法を提供するものである。

- １．（Ａ）遷移金属化合物、
- （Ｂ）酸素含有化合物、
- （Ｃ）下記一般式（１）で表される化合物、



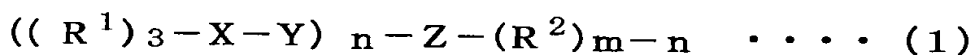
（式中、 R^1 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～３０の脂肪族炭化水素基、炭素数６～３０の芳香族炭化水素基、炭素数１～３０のアルコキシ基、炭素数６～３０のアリーロキシ基、炭素数１～３０のチオアルコキシ基、炭素数６～３０のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、それぞれの R^1 は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。またそれぞれの R^1 は、必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。Xは、１４族の元素を示し、Yは、

1 6 族の元素を示し、Z は、2 族～1 3 族の金属元素を示す。R² は、炭化水素基を示す。m は、金属元素 Z の価数の整数を示し、n は、1 ～ (m-1) の整数を示す。)

及び、必要に応じて用いられる (D) アルキル化剤からなるオレフィンスチレン類共重合用触媒。

2. (A) 遷移金属化合物、

(C) 下記一般式 (I-1) で表される化合物、



(式中、R¹ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 30 の脂肪族炭化水素基、炭素数 6 ～ 30 の芳香族炭化水素基、炭素数 1 ～ 30 のアルコキシ基、炭素数 6 ～ 30 のアリーロキシ基、炭素数 1 ～ 30 のチオアルコキシ基、炭素数 6 ～ 30 のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、それぞれの R¹ は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。またそれぞれの R¹ は、必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。X は、1 4 族の元素を示し、Y は、1 6 族の元素を示し、Z は、2 族～1 3 族の金属元素を示す。R² は、炭化水素基を示す。m は、金属元素 Z の価数の整数を示し、n は、1 ～ (m-1) の整数を示す。)

及び、必要に応じて用いられる (D) アルキル化剤からなるオレフィンスチレン類共重合用触媒。

3. 前記 (C) において、X が炭素であり、Y が酸素であり、Z がアルミニウムである上記 1 又は 2 に記載のオレフィンスチレン類共重合用触媒。

4. 前記 (C) の化合物が、①一般式 (R¹)₃ - C - OR³,

R⁴ - CO - R⁵ 又は R⁶ - CO - OR⁷ で表される化合物から選ばれ

た少なくとも1種と、②一般式 $Z(R^2)_m$ で表される化合物との反応生成物である上記1又は2に記載のオレフィンスチレン類共重合用触媒。

(式中、 R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 及び R^7 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、炭素数1～30のチオアルコキシ基、炭素数6～30のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、 R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 及び R^7 は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。また R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 及び R^7 は、それぞれ必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。Zは、2族～13族の金属元素を、mは、金属元素Zの価数の整数を示し、 R^2 は、炭化水素基を示す。)

5. (A) 遷移金属化合物、

(B) 酸素含有化合物及び／又は遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物、

(C1) 一般式 $(R^1)_3 - C - OR^3$, $R^4 - CO - R^5$ 又は $R^6 - CO - OR^7$ で表される化合物から選ばれた少なくとも1種、

(式中、 R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 及び R^7 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、炭素数1～30のチオアルコキシ基、炭素数6～30のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、 R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 及び R^7 は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。また R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 及び R^7 は、それぞ

れ必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。)

(C 2) 一般式 $Z(R^2)_m$ で表される化合物

(式中、Zは、2族～13族の金属元素を、mは、金属元素Zの価数の整数を示し、 R^2 は、炭化水素基を示す。)

、及び必要に応じて用いられる (D) アルキル化剤からなるオレフィーン-スチレン類共重合用触媒。

6. (A) 遷移金属化合物、

(C 1) 一般式 $(R^1)_3-C-OR^3$, R^4-CO-R^5 又は

$R^6-CO-OR^7$ で表される化合物から選ばれた少なくとも1種、

(式中、 R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 及び R^7 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、炭素数1～30のチオアルコキシ基、炭素数6～30のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、 R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 及び R^7 は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。また R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 及び R^7 は、それぞれ必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。)

(C 2) 一般式 $Z(R^2)_m$ で表される化合物

(式中、Zは、2族～13族の金属元素を、mは、金属元素Zの価数の整数を示し、 R^2 は、炭化水素基を示す。)

、及び必要に応じて用いられる (D) アルキル化剤からなるオレフィーン-スチレン類共重合用触媒。

7. 前記3個の R^1 のうち、少なくとも1つが炭素数6～30の芳香族炭化水素基である上記1～6のいずれかに記載のオレフィーン-スチレン

類共重合用触媒。

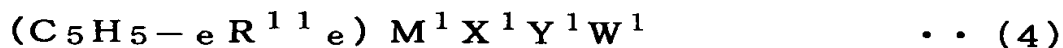
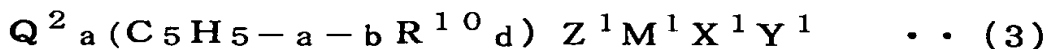
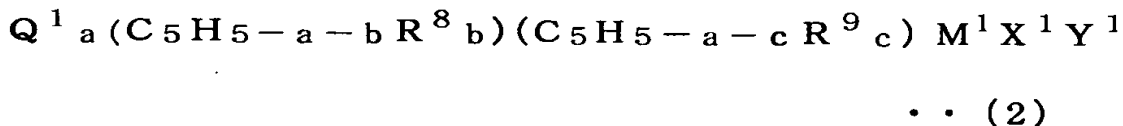
8. 前記3個の R^1 のすべてが炭素数6～30の芳香族炭化水素基である上記1～6のいずれかに記載のオレフィーン-スチレン類共重合用触媒。

9. 前記3個の R^1 のすべてがフェニル基である上記1～6のいずれかに記載のオレフィーン-スチレン類共重合用触媒。

10. 前記 R^2 が炭素数2以上のアルキル基である上記1～9のいずれかに記載のオレフィーン-スチレン類共重合用触媒。

11. 前記Zがアルミニウムである上記4～10のいずれかに記載のオレフィーン-スチレン類共重合用触媒。

12. 前記(A)遷移金属化合物が、下記の一般式(2)～(6)のいずれかで表されるものである上記1～11のいずれかに記載のオレフィーン-スチレン類共重合用触媒。

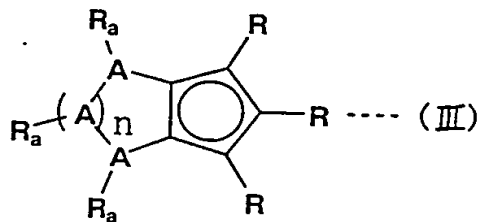
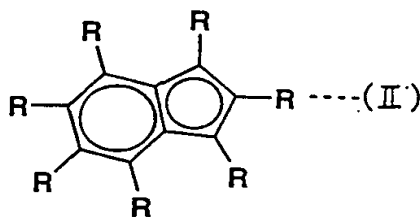
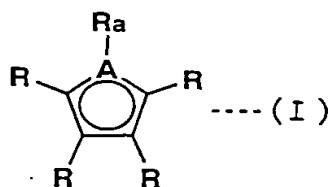


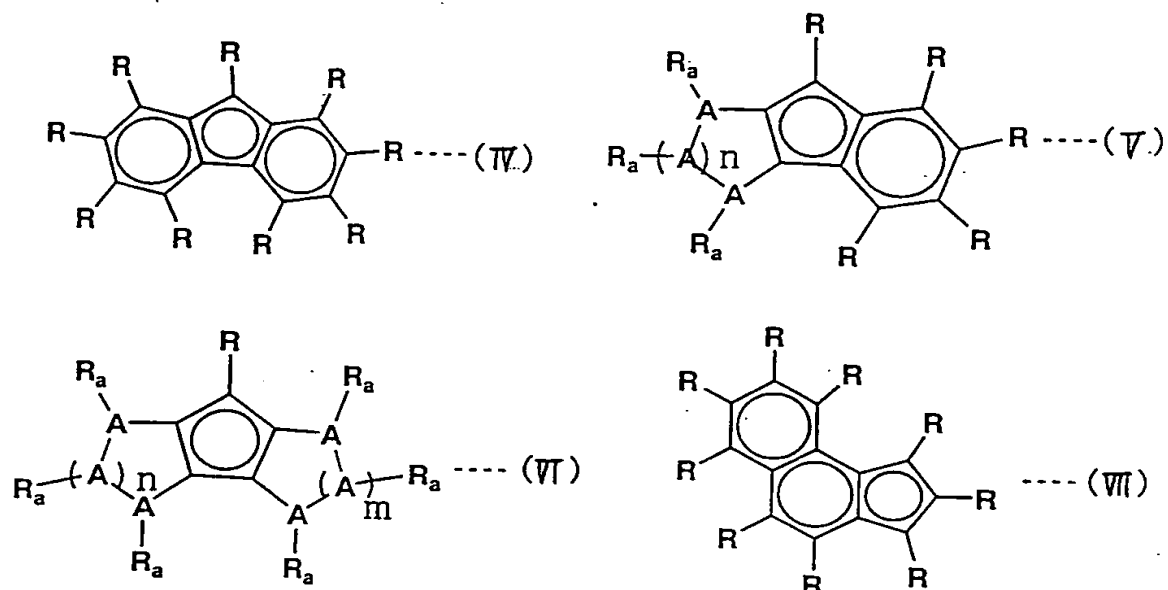
〔式中、 Q^1 は二つの共役五員環配位子($C_5H_5-a-bR^8{}_b$)及び($C_5H_5-a-cR^9{}_c$)を架橋する結合性基を示し、 Q^2 は共役五員環配位子($C_5H_5-a-bR^{10}{}_d$)と Z^1 基を架橋する結合性基を示す。

R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、複数あるときは、互いに同一

であっても異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。 a は0, 1又は2である。 b , c 及び d は、 $a=0$ のときはそれぞれ0～5の整数、 $a=1$ のときはそれぞれ0～4の整数、 $a=2$ のときはそれぞれ0～3の整数を示す。 e は0～5の整数を示す。 M^1 は周期律表4～6族の遷移金属を示し、 M^2 は周期律表8～10族の遷移金属を示す。また、 L^1 , L^2 はそれぞれ配位結合性の配位子を表わし、 X^1 , Y^1 , Z^1 , W^1 , U^1 は、それぞれ共有結合性又はイオン結合性の配位子を表している。なお、 L^1 , L^2 , X^1 , Y^1 , Z^1 , W^1 および U^1 は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。]

13. 上記12における一般式(4)の $(C_5H_5 - e R^{11} e)$ 基が、下記一般式(I)～(VII)で表されるいずれかである遷移金属化合物(A)を用いる上記12に記載のオレフィンスチレン類共重合用触媒。





[式中、Aは13、14、15又は16族の元素を示し、Aは、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。Rは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、炭素数1～30のチオアルコキシ基、炭素数6～30のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、カルボキシル基又は炭素数3～30のアルキルシリル基、アルキルシリルアルキル基を示し、Rは、それぞれ相互に同一であっても異なってもよく、また、必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。aは0、1又は2を示し、n及びmは、1以上の整数を示す。]

14. 上記1～13のいずれかに記載の重合用触媒を用いてオレフィンとスチレン類を共重合することを特徴とするオレフィンスチレン系共重合体の製造方法。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の実施の形態につき説明する。

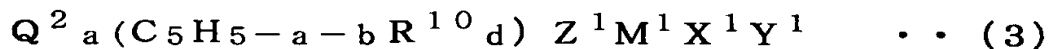
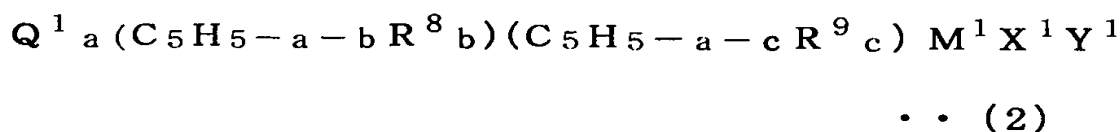
I. オレフィーン-スチレン類共重合用触媒

1. オレフィーン-スチレン類共重合用触媒の各成分

本発明のオレフィーン-スチレン類共重合用触媒は、(A) 遷移金属化合物、(B) 酸素含有化合物及び／又は遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物、及び(C) 後述する一般式(1)で表される化合物、及び必要に応じて用いられる(D) アルキル化剤からなるものである。以下に、各成分について説明する。

(1) (A) 遷移金属化合物

本発明において用いられる(A) 遷移金属化合物としては、各種のものが使用可能であるが、周期律表4～6族遷移金属化合物または8～10族遷移金属化合物が好ましく用いられる。周期律表4～6族遷移金属化合物としては、下記の一般式(2)～(5)で表されるものを好ましいものとして挙げることができ、周期律表8～10族の遷移金属化合物としては、下記の一般式(6)で表されるものを好ましいものとして挙げることができる。



〔式中、 Q^1 は二つの共役五員環配位子($C_5H_5-a-bR^8{}_b$)及び(C

$5H5-a-cR^9c)$ を架橋する結合性基を示し、 Q^2 は共役五員環配位子 ($C5H5-a-bR^{10}d$) と Z^1 基を架橋する結合性基を示す。
 R^8 , R^9 , R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、複数あるときは、互いに同一であっても異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。 a は 0, 1 又は 2 である。 b , c 及び d は、 $a=0$ のときはそれぞれ 0~5 の整数、 $a=1$ のときはそれぞれ 0~4 の整数、 $a=2$ のときはそれぞれ 0~3 の整数を示す。 e は 0~5 の整数を示す。 M^1 は周期律表 4~6 族の遷移金属を示し、 M^2 は周期律表 8~10 族の遷移金属を示す。また、 L^1 , L^2 はそれぞれ配位結合性の配位子を表わし、 X^1 , Y^1 , Z^1 , W^1 , U^1 は、それぞれ共有結合性又はイオン結合性の配位子を表している。なお、 L^1 , L^2 , X^1 , Y^1 , Z^1 , W^1 および U^1 は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。]

上記一般式 (2), (3) における Q^1 及び Q^2 の具体例としては、(1) メチレン基、エチレン基、イソプロピレン基、メチルフェニルメチレン基、ジフェニルメチレン基、シクロヘキシレン基などの炭素数 1~4 のアルキレン基、シクロアルキレン基又はその側鎖低級アルキル若しくはフェニル置換体、(2) シリレン基、ジメチルシリレン基、メチルフェニルシリレン基、ジフェニルシリレン基、ジシリレン基、テトラメチルジシリレン基などのシリレン基、オリゴシリレン基又はその側鎖低級アルキル若しくはフェニル置換体、(3) ゲルマニウム、リン、窒素、硼素又はアルミニウムを含む炭化水素基 [低級アルキル基、フェニル基、ヒドロカルビルオキシ基 (好ましくは低級アルコキシ基) など]、具体的には $(CH_3)_2Ge$ 基, $(C_6H_5)_2Ge$ 基, $(CH_3)P$ 基, $(C$

$(C_6H_5)P$ 基, $(C_4H_9)N$ 基, $(C_6H_5)N$ 基, $(CH_3)B$ 基, $(C_4H_9)B$ 基, $(C_6H_5)B$ 基, $(C_6H_5)Al$ 基, $(CH_3O)Al$ 基などが挙げられる。これらの中で、アルキレン基及びシリレン基が好ましい。

また、 $(C_5H_5-a-bR^8)_b$, $(C_5H_5-a-cR^9)_c$ 及び $(C_5H_5-a-dR^{10})_d$ は共役五員環配位子であり、 R^8 , R^9 及び R^{10} は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、 a は 0, 1 又は 2 である。 b , c 及び d は、 $a=0$ のときはそれぞれ 0～5 の整数、 $a=1$ のときはそれぞれ 0～4 の整数、 $a=2$ のときはそれぞれ 0～3 の整数を示す。ここで、炭化水素基としては、炭素数 1～20 のものが好ましく、特に炭素数 1～12 のものが好ましい。この炭化水素基は一価の基として、共役五員環基であるシクロペンタジエニル基と結合していてもよく、またこれが複数個存在する場合には、その 2 個が互いに結合してシクロペンタジエニル基の一部と共に環構造を形成していてもよい。すなわち、該共役五員環配位子の代表例は、置換又は非置換のシクロペンタジエニル基、インデニル基及びフルオレニル基である。ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素原子が挙げられ、アルコキシ基としては、炭素数 1～12 のものが好ましく挙げられる。珪素含有炭化水素基としては、例えば $-Si(R^{12})(R^{13})(R^{14})$ (R^{12} , R^{13} 及び R^{14} は炭素数 1～24 の炭化水素基) などが挙げられ、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基及び硼素含有炭化水素基としては、それぞれ $P-(R^{15})(R^{16})$, $-N(R^{15})(R^{16})$ 及び $-B(R^{15})(R^{16})$ (R^{15} 及び R^{16} は炭素数 1～18 の炭化水素基) などが挙げられる。 R^8 , R^9 及び R^{10} がそれぞれ複数ある場合には、複

数の R^8 、複数の R^9 及び複数の R^{10} は、それぞれにおいて同一であっても異なっているいてもよい。また、一般式 (2) において、共役五員環配位子 ($C_5H_5 - a - b R^8_b$) 及び ($C_5H_5 - a - c R^9_c$) は同一であっても異なっているいてもよい。

一方、 M^1 は周期律表 4～6 族の遷移金属元素を示し、具体例としてはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、モリブデン、タングステンなどを挙げることができるが、これらの中でチタニウム、ジルコニウム及びハフニウムが好ましく、特にジルコニウムが好適である。 Z^1 は共有結合性の配位子であり、具体的には酸素 ($-O-$)、硫黄 ($-S-$)、炭素数 1～20、好ましくは 1～10 のアルコキシ基、炭素数 1～20、好ましくは 1～12 のチオアルコキシ基、炭素数 1～40、好ましくは 1～18 の窒素含有炭化水素基、炭素数 1～40、好ましくは 1～18 のリン含有炭化水素基を示す。 X^1 及び Y^1 は、それぞれ共有結合性の配位子であり、具体的には水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～20、好ましくは 1～10 の炭化水素基、炭素数 1～20、好ましくは 1～10 のアルコキシ基、アミノ基、炭素数 1～20、好ましくは 1～12 のリン含有炭化水素基 (例えば、ジフェニルホスフィン基など) 又は炭素数 1～20、好ましくは 1～12 の珪素含有炭化水素基 (例えば、トリメチルシリル基など)、炭素数 1～20、好ましくは 1～12 の炭化水素基あるいはハロゲン含有硼素化合物 (例えば $B(C_6H_5)_4$, BF_4) を示す。これらの中でハロゲン原子及び炭化が好ましい。この X^1 及び Y^1 はたがいにより同一であっても異なっているいてもよい。なお、 X^1 及び Y^1 は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。

また、上記一般式 (4) において、 M^1 は上記と同様に周期律表 4～6 族の遷移金属であり、また、 X^1 及び Y^1 は上記と同じである。また、

W^1 は X^1 及び Y^1 と同じである。すなわち、 W^1 はそれぞれ共有結合性の配位子であり、具体的には水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～20、好ましくは 1～10 の炭化水素基、炭素数 1～20、好ましくは 1～10 のアルコキシ基、アミノ基、炭素数 1～20、好ましくは 1～12 のリン含有炭化水素基（例えば、ジフェニルホスフィン基など）又は炭素数 1～20、好ましくは 1～12 の珪素含有炭化水素基（例えば、トリメチルシリル基など）、炭素数 1～20、好ましくは 1～12 の炭化水素基あるいはハロゲン含有硼素化合物（例えば $B(C_6H_5)_4$ 、 BF_4 ）を示す。これらの中でハロゲン原子及び炭化水素基が好ましい。 X^1 、 Y^1 及び W^1 はたがいにより同一であっても異なってもよい。なお、 X^1 、 Y^1 及び W^1 は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。

また、上記一般式 (5) において、 M^1 は上記と同様に周期律表 4～6 族の遷移金属であり、また、 X^1 、 Y^1 及び W^1 は上記と同じである。また、 U^1 は X^1 、 Y^1 及び W^1 と同じである。すなわち、 U^1 はそれぞれ共有結合性の配位子であり、具体的には水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～20、好ましくは 1～10 の炭化水素基、炭素数 1～20、好ましくは 1～10 のアルコキシ基、アミノ基、炭素数 1～20、好ましくは 1～12 のリン含有炭化水素基（例えば、ジフェニルホスフィン基など）又は炭素数 1～20、好ましくは 1～12 の珪素含有炭化水素基（例えば、トリメチルシリル基など）、炭素数 1～20、好ましくは 1～12 の炭化水素基あるいはハロゲン含有硼素化合物（例えば $B(C_6H_5)_4$ 、 BF_4 ）を示す。これらの中でハロゲン原子及び炭化水素基が好ましい。 X^1 、 Y^1 、 W^1 及び U^1 はたがいにより同一であっても異なってもよい。なお、 X^1 、 Y^1 、 W^1 及び U^1 は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。

(I) 前記一般式 (2) 及び (3) で表される遷移金属化合物の具体例として、以下の化合物を挙げることができる。なお、以下の具体例におけるチタニウムの部分についてジルコニウムと置き換えたものについても同様に例示することができる。

(I) 前記一般式 (2) 及び (3) で表される遷移金属化合物の具体例として、以下の化合物を挙げることができる。

①ビス (シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ビス (メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ビス (ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ビス (トリメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ビス (テトラメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ビス (インデニル) チタニウムジクロリド, ビス (フルオレニル) チタニウムジクロリド, ビス (シクロペンタジエニル) チタニウムクロロヒドリド, ビス (シクロペンタジエニル) メチルチタニウムクロリド, ビス (シクロペンタジエニル) エチルチタニウムクロリド, ビス (シクロペンタジエニル) フェニルチタニウムクロリド, ビス (シクロペンタジエニル) ジメチルチタニウム, ビス (シクロペンタジエニル) ジフェニルチタニウム, ビス (シクロペンタジエニル) ジネオペンチルチタニウム, ビス (シクロペンタジエニル) ジヒドロチタニウム, (シクロペンタジエニル) (インデニル) チタニウムジクロリド, (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリドなどの架橋する結合基を有さず共役五員環配位子を 2 個有する遷移金属化合物、

②メチレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, エチレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, メチレンビス (インデニル) チ

タニウムクロロヒドリド, エチレンビス (インデニル) メチルチタニウムクロリド, エチレンビス (インデニル) メトキシクロロチタニウム, エチレンビス (インデニル) チタニウムジエトキシド, エチレンビス (インデニル) ジメチルチタニウム, エチレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) チタニウムジクロリド, エチレンビス (2-メチルインデニル) チタニウムジクロリド, エチレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド, エチレンビス (2-メチル-4-トリメチルシリルインデニル) チタニウムジクロリド, エチレンビス (2, 4-ジメチル-5, 6, 7-トリヒドロインデニル) チタニウムジクロリド, エチレンビス (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) チタニウムジクロリド, エチレンビス (2, 4, 7-トリメチルインデニル) チタニウムジクロリド, エチレンビス (2-メチル-4-ナフチルインデニル) チタニウムジクロリド, エチレンビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) チタニウムジクロリド, エチレン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, エチレン (2-メチル-4-t-ブチルシクロペンタジエニル) (3'-t-ブチル-5'-メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, エチレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデンビス (2-メチルインデニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデンビス (2, 4-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3' 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン (2-メチル-4-t-ブチルシクロペンタジエニル) (3'-t-ブチル-5'-メチルシ

クロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムクロロヒドリド, メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジメチルチタニウム, メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジフェニルチタニウム, メチレン (シクロペンタジエニル) (トリメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, メチレン (シクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-メチルインデニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン (2-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, エチレン (シクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, エチレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, エチレン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, エチレン (2, 5-ジエチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジエ

チルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジエチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, シクロヘキシリデン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, シクロヘキシリデン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリドなどのアルキレン基で架橋した共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、

③ジメチルシリレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2-メチルインデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2, 4, 7-トリメチルインデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-ナフチルインデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) チタニウムジクロリド, フェニルメチルシリレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, フェニルメチルシリレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) チタニウムジクロリド, フェニルメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド, フェニルメチルシリレン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, フェニルメチルシリレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド,

フェニルメチルシリレンビス (テトラメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジフェニルシリレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド, ジフェニルシリレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, ジフェニルシリレンビス (2-メチルインデニル) チタニウムジクロリド, テトラメチルジシリレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, テトラメチルジシリレン (シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, テトラメチルジシリレン (3-メチルシクロペンタジエニル) (インデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (トリメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジエチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (トリエチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (テトラエチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2-エチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2, 5-ジエチルシ

クロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, ジエチルシリレン (2-メチルシクロペンタジエニル) (2', 7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (2', 7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2-エチルシクロペンタジエニル) (2', 7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (ジエチルシクロペンタジエニル) (2, 7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (ジメチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (エチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (ジエチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) チタニウムジクロリドなどのシリレン基架橋共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、

④ジメチルゲルミレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルゲルミレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, メチルアルミレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, フェニルアミレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, フェニルホスフィレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, エチルボレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, フェニルアミレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, フェニルアミレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリドなどのゲルマニウム, アルミニウム, 硼素, リン又は窒素を含む炭化水素基で架橋された共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、

⑤ペンタメチルシクロペンタジエニル-ビス (フェニル) アミノチ

タニウムジクロリド、インデニル—ビス（フェニル）アミノチタニウムジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニル—ビス（トリメチルシリル）アミノチタニウムジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルフェノキシチタニウムジクロリド、ジメチルシリレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）フェニルアミノチタニウムジクロリド、ジメチルシリレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）—*t*-ブチルアミノチタニウムジクロリド、ジメチルシリレン（テトラヒドロインデニル）デシルアミノチタニウムジクロリド、ジメチルシリレン（テトラヒドロインデニル）〔ビス（トリメチルシリル）アミノ〕チタニウムジクロリド、ジメチルゲルミレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）フェニルアミノチタニウムジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロリド、（*t*-ブチルアミド）（テトラメチル— η^5 -シクロペンタジエニル）シランチタンジメチル、（*t*-ブチルアミド）（テトラメチル— η^5 -シクロペンタジエニル）—1, 2-エタンジイルチタンジクロリド、（メチルアミド）（テトラメチル— η^5 -シクロペンタジエニル）—1, 2-エタンジイルチタンジクロリド、（エチルアミド）（テトラメチル— η^5 -シクロペンタジエニル）—メチレンチタンジクロリド、（*t*-ブチルアミド）ジメチル—（テトラメチル— η^5 -シクロペンタジエニル）シランチタンジクロリド、（ベンジルアミド）ジメチル—（テトラメチル— η^5 -シクロペンタジエニル）シランチタンジクロリド、（フェニルホスフィド）ジメチル—（テトラメチル— η^5 -シクロペンタジエニル）シランチタンジベンジルなどの共役五員環配位子を1個有する遷移金属化合物、

⑥（1, 1'-ジメチルシリレン）（2, 2'-イソプロピリデン）

ービス (シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -ジメチルシリレン) -ビス (シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ジメチルチタニウム, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ジベンジルチタニウム, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ビス (トリメチルシリル) チタニウム, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ビス (トリメチルシリルメチル) チタニウム, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (インデニル) チタニウムジクロリド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -エチレン) -ビス (インデニル) チタニウムジクロリド, (1, 1' -エチレン) (2, 2' -ジメチルシリレン) -ビス (インデニル) チタニウムジクロリド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -シクロヘキシリデン) -ビス (インデニル) チタニウムジクロリドなどの配位子同士が二重架橋された共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、

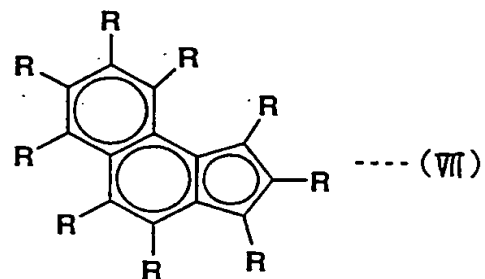
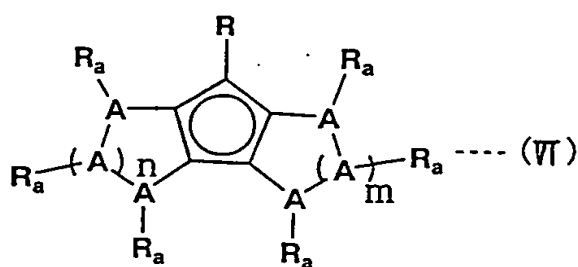
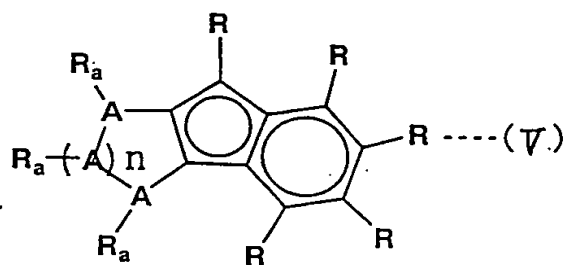
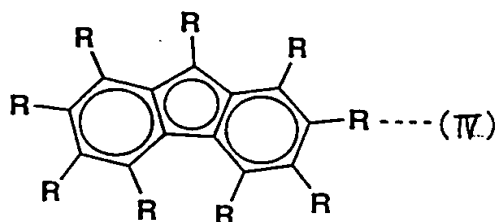
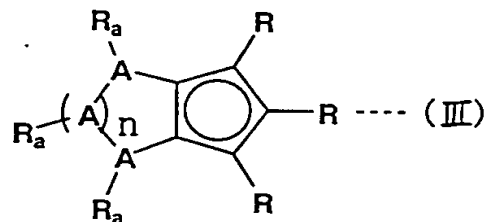
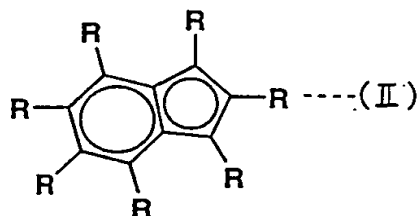
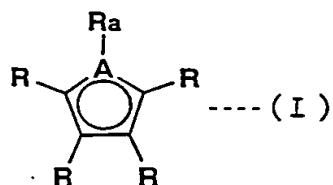
⑦さらには、上記①～⑥に記載の化合物において、これらの化合物の塩素原子を臭素原子、ヨウ素原子、水素原子、メチル基、フェニル基などに置き換えたもの、また、上記遷移金属化合物の中心金属のチタニウムをジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、モリブデン又はタングステンなどに置き換えたものを挙げる事ができる。

⑧上記①～⑦に記載の化合物のうち、⑤の共役五員環配位子を1個有する遷移金属化合物が、特に好ましく用いられる。

(II) 前記一般式 (4) で表される遷移金属化合物の具体例として、以

下の化合物を挙げる事ができる。

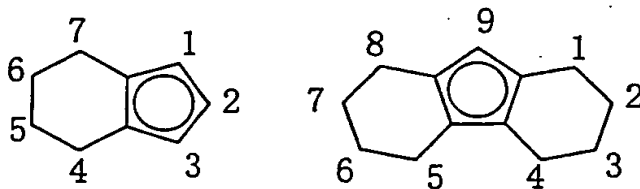
中でも、上記一般式(4)中の $(C_5H_5 - e R^{11} e)$ 基が、下記一般式(I)～(VII)で表せられる遷移金属化合物が好ましい。



[式中、Aは13、14、15又は16族の元素を示し、Aは、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。Rは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、炭素数1～30のチオアルコキシ基、炭素数6～30のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、カルボキシル基、炭素数3～30のアルキルシリル基、アルキルシリルアルキル基を示し、Rは、それぞれ相互に同一であっても異なってもよく、また、必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。aは0、1又は2を示し、n及びmは、1以上の整数を示す。]

この $(C_5H_5 - e R^{11} e)$ 基の具体例としては、例えば、以下のものが挙げられる。

なお、インデニル誘導体及びフルオレニル誘導体について、以下に示す置換基の位置番号を用いている。



シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、1, 2-ジメチルシクロペンタジエニル基、1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル基、1, 2, 3-トリメチルシクロペンタジエニル基、1, 3, 4-トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、1, 2-ジエチルシクロペンタジエニル基、1, 3-ジエチルシクロペンタジエニル基、1, 2, 3-トリエチルシクロペンタジエニル基、

ニル基、1, 3, 4-トリエチルシクロペンタジエニル基、テトラエチルシクロペンタジエニル基、ペンタエチルシクロペンタジエニル基、インデニル基、1-メチルインデニル基、1, 2-ジメチルインデニル基、1, 3-ジメチルインデニル基、1, 2, 3-トリメチルインデニル基、2-メチルインデニル基、1-エチルインデニル基、1-エチル-2-メチルインデニル基、1-エチル-3-メチルインデニル基、1-エチル-2, 3-ジメチルインデニル基、1, 2-ジエチルインデニル基、1, 3-ジエチルインデニル基、1, 2, 3-トリエチルインデニル基、2-エチルインデニル基、1-メチル-2-エチルインデニル基、1, 3-ジメチル-2-エチルインデニル基、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1, 2-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1, 3-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1, 2, 3-トリメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1-エチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1-エチル-2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1-エチル-3-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1-エチル-2, 3-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1, 2-ジエチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1, 2-ジエチル-3-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1, 3-ジエチル、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1, 3-ジエチル、2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1, 2, 3-トリエチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、2-エチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1-メチル-2-エチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1, 3-ジ

メチル-2-エチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基、9-メチルフルオレニル基、9-エチルフルオレニル基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロフルオレニル基、9-メチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロフルオレニル基、9-エチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロフルオレニル基、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロフルオレニル基、9-メチル、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロフルオレニル基、9-エチル、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロフルオレニル基等が挙げられる。

前記一般式(4)で表される遷移金属化合物の具体例を以下に示す。なお、以下の具体例におけるチタニウムの部分についてジルコニウムと置き換えたものについても同様に例示することができる。

シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、シクロペンタジエニルチタニウムトリメチル、シクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド、シクロペンタジエニルチタニウムトリベンジル、メチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、メチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメチル、メチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド、メチルシクロペンタジエニルチタニウムトリベンジル、ジメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、ジメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメチル、ジメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド、ジメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリベンジル、トリメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、トリメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメチル、トリメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド、トリメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリベンジル、テトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、テトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメチル、テトラメチルシクロペンタジエニルチタニ

ウムトリメトキシド、テトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリベンジル、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメチル、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリベンジル、インデニルチタニウムトリクロリド、インデニルチタニウムトリメチル、インデニルチタニウムトリメトキシド、インデニルチタニウムトリベンジル、1-メチルインデニルチタニウムトリクロリド、1-メチルインデニルチタニウムトリメチル、1-メチルインデニルチタニウムトリメトキシド、1-メチルインデニルチタニウムトリベンジル、2-メチルインデニルチタニウムトリクロリド、2-メチルインデニルチタニウムトリメチル、2-メチルインデニルチタニウムトリメトキシド、1-メチルインデニルチタニウムトリベンジル、1, 2-ジメチルインデニルチタニウムトリクロリド、1, 2-ジメチルインデニルチタニウムトリメチル、1, 2-ジメチルインデニルチタニウムトリメトキシド、1, 2-ジメチルインデニルチタニウムトリベンジル、1, 3-ジメチルインデニルチタニウムトリクロリド、1, 3-ジメチルインデニルチタニウムトリメチル、1, 3-ジメチルインデニルチタニウムトリメトキシド、1, 3-ジメチルインデニルチタニウムトリベンジル、1, 2, 3-トリメチルインデニルチタニウムトリクロリド、1, 2, 3-トリメチルインデニルチタニウムトリメチル、1, 2, 3-トリメチルインデニルチタニウムトリメトキシド、1, 2, 3-トリメチルインデニルチタニウムトリベンジル、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7-ヘプタメチルインデニルチタニウムトリクロリド、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7-ヘプタメチルインデニルチタニウムトリメチル、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7-ヘプタメチルインデニルチタニウムトリメトキシド、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7-

ヘブタメチルインデニルチタニウムトリベンジル 4, 5, 6, 7-テ
トラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、4, 5, 6, 7-テト
ラヒドロインデニルチタニウムトリメチル、4, 5, 6, 7-テトラヒ
ドロインデニルチタニウムトリメトキシド、4, 5, 6, 7-テトラヒ
ドロインデニルチタニウムトリベンジル、1-メチル-4, 5, 6, 7
-テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、1-メチル-4,
5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル、1-メチ
ル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシ
ド、1-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウム
トリベンジル、2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル
チタニウムトリクロリド、2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ
インデニルチタニウムトリメトキシド、2-メチル-4, 5, 6, 7-
テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル、1, 2-ジメチル、
4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、1,
2-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムト
リメチル、1, 2-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニ
ルチタニウムトリメトキシド、1, 2-ジメチル-4, 5, 6, 7-テ
トラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル、1, 3-ジメチル-4,
5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、1, 3
-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリ
メチル、1, 3-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル
チタニウムトリメトキシド、1, 3-ジメチル-4, 5, 6, 7-テト
ラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル、1, 2, 3-トリメチル
-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、
1, 2, 3-トリメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチ
タニウムトリメチル、1, 2, 3-トリメチル-4, 5, 6, 7-テト

ラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド、1, 2, 3-トリメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル、1-エチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、1-エチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル、1-エチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド、1-エチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル、1-エチル-2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、1-エチル-2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル、1-エチル-2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド、1-エチル-2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル、1-エチル-3-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、1-エチル-3-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、1-エチル-3-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル、1-エチル-3-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド、1-エチル-3-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル、1-エチル-2, 3-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、1-エチル-2, 3-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル、1-エチル-2, 3-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド、1-エチル-2, 3-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル、1, 2-ジエチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、1, 2-ジエチル-4,

5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル、1, 2-ジエチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド、1, 2-ジエチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル、1, 2-ジエチル-3-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、1, 2-ジエチル、3-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル、1, 2-ジエチル-3-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド、1, 2-ジエチル-3-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル、1, 3-ジエチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、1, 3-ジエチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル、1, 3-ジエチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド、1, 3-ジエチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル、1, 3-ジエチル-2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、1, 3-ジエチル-2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル、1, 3-ジエチル-2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド、1, 3-ジエチル-2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル、1, 2, 3-トリエチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、1, 2, 3-トリエチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル、1, 2, 3-トリエチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド、1, 2, 3-トリエチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル、2-エチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル

チタニウムトリクロリド、2-エチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ
インデニルチタニウムトリメチル、2-エチル-4, 5, 6, 7-テト
ラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド、2-エチル-4, 5,
6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル、1-メチル
-2-エチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムト
リクロリド、1-メチル-2-エチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ
インデニルチタニウムトリメチル、1-メチル-2-エチル-4, 5,
6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド、1-メチ
ル-2-エチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウム
トリベンジル、1, 3-ジメチル-2-エチル-4, 5, 6, 7-テト
ラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、1, 3-ジメチル-2-
エチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチ
ル、1, 3-ジメチル-2-エチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロイ
ンデニルチタニウムトリメトキシド、1, 3-ジメチル-2-エチル-
4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル-1,
2, 3, 4-テトラヒドロフルオレニルチタニウムトリクロリド、1,
2, 3, 4-テトラヒドロフルオレニルチタニウムトリメチル、1, 2,
3, 4-テトラヒドロフルオレニルチタニウムトリメトキシド、1, 2,
3, 4-テトラヒドロフルオレニルチタニウムトリベンジル、9-メチ
ル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロフルオレニルチタニウムトリクロリ
ド、9-メチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロフルオレニルチタニウ
ムトリメチル、9-メチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロフルオレニ
ルチタニウムトリメトキシド、9-メチル-1, 2, 3, 4-テトラヒ
ドロフルオレニルチタニウムトリベンジル、9-エチル-1, 2, 3,
4-テトラヒドロフルオレニルチタニウムトリクロリド、9-エチル-
1, 2, 3, 4-テトラヒドロフルオレニルチタニウムトリメチル、9

ーエチルー1, 2, 3, 4ーテトラヒドロフルオレニルチタニウムトリ
メトキシド、9ーエチルー1, 2, 3, 4ーテトラヒドロフルオレニル
チタニウムトリベンジル、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8ーオクタヒ
ドロフルオレニルチタニウムトリクロリド、1, 2, 3, 4, 5, 6,
7, 8ーオクタヒドロフルオレニルチタニウムトリメチル、1, 2, 3,
4, 5, 6, 7, 8ーオクタヒドロフルオレニルチタニウムトリメトキ
シド、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8ーオクタヒドロフルオレニルチ
タニウムトリベンジル、9ーメチルー1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8
ーオクタヒドロフルオレニルチタニウムトリクロリド、9ーメチルー1,
2, 3, 4, 5, 6, 7, 8ーオクタヒドロフルオレニルチタニウムト
リメチル、9ーメチルー1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8ーオクタヒド
ロフルオレニルチタニウムトリメトキシド、9ーメチルー1, 2, 3,
4, 5, 6, 7, 8ーオクタヒドロフルオレニルチタニウムトリクロリ
ド、9ーエチルー1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8ーオクタヒドロフル
オレニルチタニウムトリメチル、9ーエチルー1, 2, 3, 4, 5, 6,
7, 8ーオクタヒドロフルオレニルチタニウムトリメトキシド、9ーエ
チルー1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8ーオクタヒドロフルオレニルチ
タニウムトリベンジル等、およびこれらの化合物におけるチタンをジル
コニウムやハフニウムに置換したもの、あるいは他の族、またはランタ
ノイド系列の遷移金属元素の類似化合物を挙げることができるが、これ
らに限定されるものではない。

(III) 一般式(5)に関する具体例を以下に示す。テトラメチルチタニ
ウム、テトラベンジルチタニウム、テトラエチルチタニウム、テトラフ
ェニルチタニウム、テトラメトキシチタニウム、テトラエトキシチタニ
ウム、テトラフェノキシチタニウム、テトラ(ジメチルアミノ)チタニ
ウム、テトラ(ジエチルアミノ)チタニウム、テトラ(ジフェニルアミ

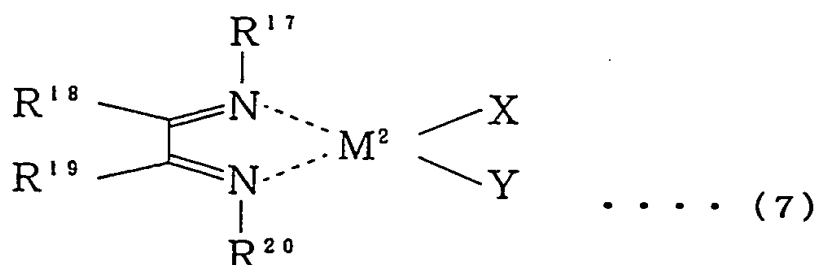
ノ) チタニウム、Macromolecules 1997, 30, 1562-1569やJournal of Organometallic Chemistry 514 (1996) 213-217等に記載されているBis-(phenoxo)titanium 化合物やMacromolecules 1996, 29, 5241-5243やOrganometallics 1997, 16, 1491-1496 等に記載されているDiamide titanium化合物等、およびこれらの化合物におけるチタンをジルコニウムやハフニウムに置換したもの、あるいは他の族、またはランタノイド系列の遷移金属元素の類似化合物を挙げることができる。

(IV) 前記一般式(6)で表される遷移金属化合物において、 M^2 は周期律表8～10族の遷移金属を示すが、具体的には鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、白金などが挙げられるが、そのうちニッケル、パラジウムが好ましい。また、 L^1 , L^2 はそれぞれ配位結合性の配位子を表わし、 X^1 , Y^1 はそれぞれ共有結合性、又はイオン結合性の配位子を表している。ここで X^1 , Y^1 については、前述したように、具体的には水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20、好ましくは1～10の炭化水素基、炭素数1～20、好ましくは1～10のアルコキシ基、アミノ基、炭素数1～20、好ましくは1～12のリン含有炭化水素基(例えば、ジフェニルホスフィン基など)又は炭素数1～20、好ましくは1～12の珪素含有炭化水素基(例えば、トリメチルシリル基など)、炭素数1～20、好ましくは1～12の炭化水素基あるいはハロゲン含有硼素化合物(例えば $B(C_6H_5)_4$, BF_4)を示す。これらの中でハロゲン原子及び炭化水素基が好ましい。この X^1 及び Y^1 はたがいに同一であっても異なってもよい。さらに、 L^1 , L^2 の具体例としては、トリフェニルホスフィン；アセトニトリル；ベンゾニトリル；1, 2-ビスジフェニルホスフィノエタン；1, 3-ビスジフェニルホスフィノプロパン；1, 1'-ビスジフェニルホスフィノフェロセン；シクロオク

タジエン；ピリジン；ビストリメチルシリルアミノビストリメチルシリルイミノホスホランなどを挙げることができる。

なお、上記 L^1 , L^2 , X^1 および Y^1 は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。

一方、周期律表第8～10族の遷移金属化合物は、ジイミン化合物を配位子とするものが好ましく、このようなものとしては、例えば一般式(7)



(式中、 R^{17} および R^{20} はそれぞれ独立に炭素数 1 ～ 20 の脂肪族炭化水素基または全炭素数 7 ～ 20 の環上に炭化水素基を有する芳香族基、 R^{18} および R^{19} はそれぞれ独立に水素原子または炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基を示し、 R^{18} と R^{19} はたがいに結合して環を形成していてもよく、 X および Y はそれぞれ独立に水素原子または炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、 M^2 は周期律表第 8 ないし 10 族の遷移金属を示す。)

で表される錯体化合物を挙げる事ができる。

上記一般式（７）において、 R^{17} および R^{20} のうちの炭素数 1 ～ 20 の脂肪族炭化水素基としては、炭素数 1 ～ 20 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基または炭素数 3 ～ 20 のシクロアルキル基など、具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル

基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などが挙げられる。なお、シクロアルキル基の環上には低級アルキル基などの適当な置換差が導入されていてもよい。また、全炭素数7～20の環上に炭化水素基を有する芳香族基としては、例えばフェニル基やナフチル基などの芳香族環上に、炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基が1個以上導入された基などが挙げられる。この R^{17} および R^{20} としては、環上に炭化水素基を有する芳香族基が好ましく、特に2, 6-ジイソプロピルフェニル基が好適である。 R^{17} および R^{20} は、たがいに同一であってもよく、異なってもよい。

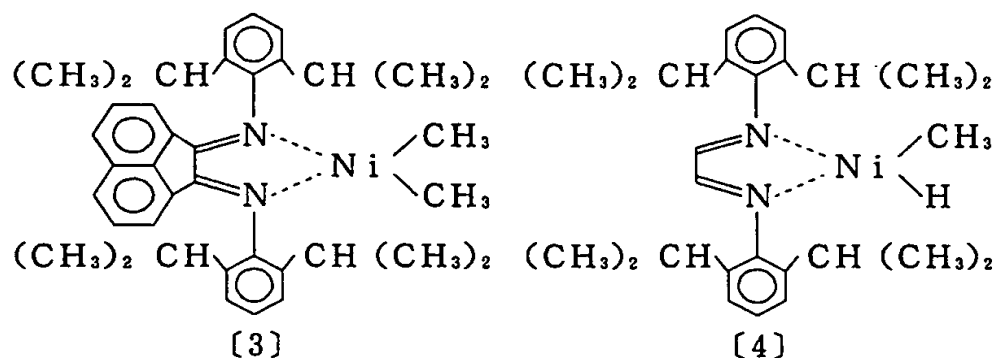
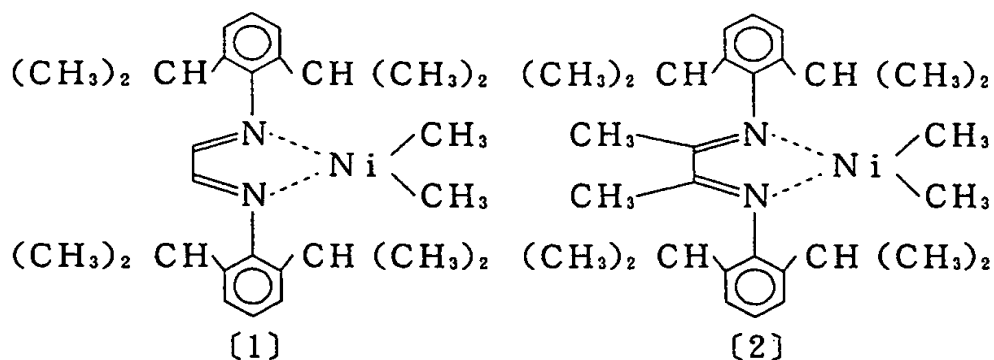
また、 R^{18} および R^{19} のうちの炭素数1～20の炭化水素基としては、例えば炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐状アルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基などが挙げられる。ここで、炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐状アルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基としては、前記 R^{17} および R^{20} のうちの炭素数1～20の脂肪族炭化水素基の説明において例示したものと同一ものを挙げることができる。また炭素数6～20のアリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、メチルナフチル基などが挙げられ、炭素数7～20のアラルキル基としては、例えばベンジル基やフェネチル基などが挙げられる。この R^{17} および R^{18} は、たがいに同一であってもよく、異なってもよい。また、たがいに結合して環を形成していてもよい。

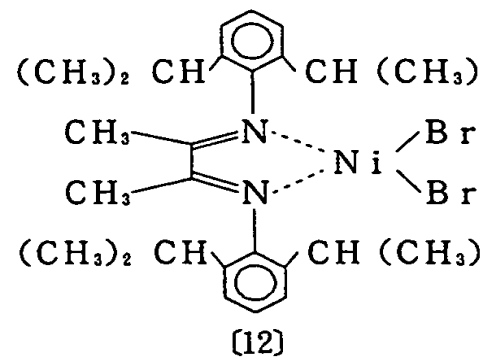
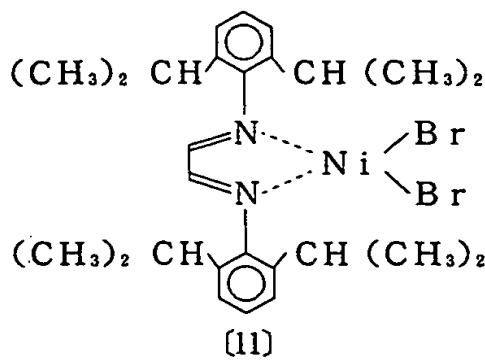
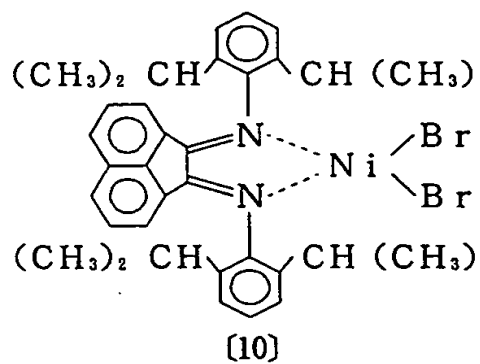
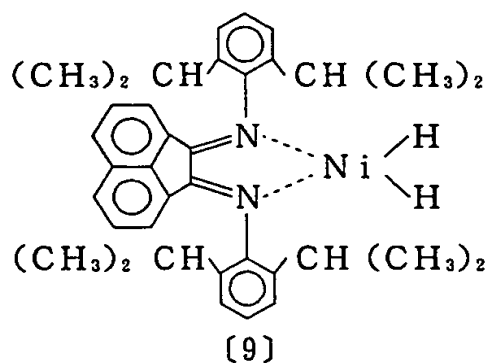
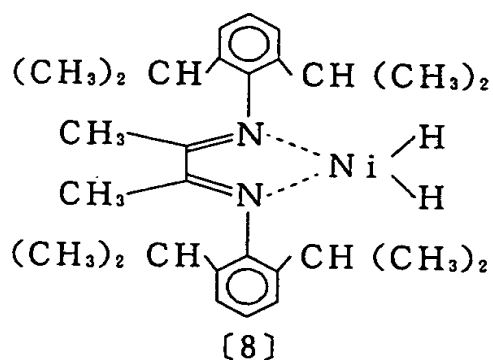
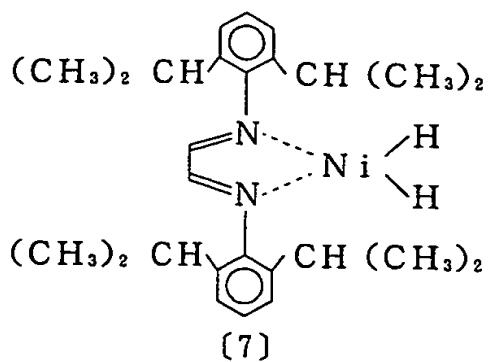
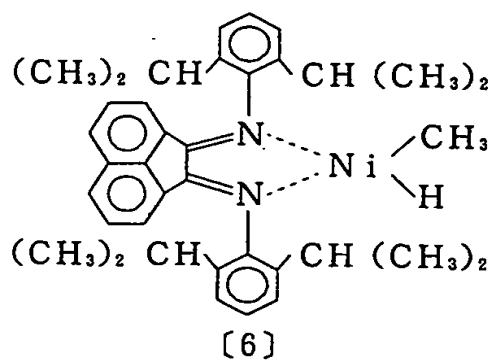
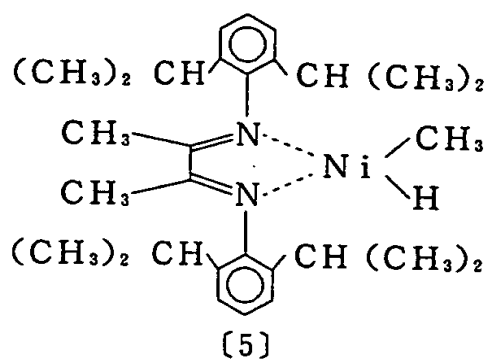
一方、XおよびYのうちの炭素数1～20の炭化水素基としては、上記 R^{18} および R^{19} における炭素数1～20の炭化水素基について、説明したとおりである。このXおよびYとしては、特にメチル基が好まし

い。また、XとYは、たがいに同一であってもよく異なっているもよい。

M²の周期律表第8ないし10族の遷移金属としては、例えば、ニッケル、パラジウム、白金、鉄、コバルト、ロジウム、ルテニウムなどが挙げられ、ニッケル、パラジウムが好ましい。

前記一般式(7)で表される錯体化合物の例としては、下記の式〔1〕, 〔2〕, 〔3〕, 〔4〕, 〔5〕, 〔6〕, 〔7〕, 〔8〕, 〔9〕, 〔10〕, 〔11〕および〔12〕で表される化合物などを挙げる事ができる。





この一般式(7)で表される遷移金属化合物の具体例としては、ジブ
ロモビストリフェニルホスフィンニッケル、ジクロロビストリフェニル
ホスフィンニッケル、ジブロモジアセトニトリルニッケル、ジブロモジ
ベンゾニトリルニッケル、ジブロモ(1, 2-ビスジフェニルホスフィ
ノエタン)ニッケル、ジブロモ(1, 3-ビスジフェニルホスフィノプ
ロパン)ニッケル、ジブロモ(1, 1'-ジフェニルビスホスフィノフ
ェロセン)ニッケル、ジメチルビスジフェニルホスフィンニッケル、ジ
メチル(1, 2-ビスジフェニルホスフィノエタン)ニッケル、メチル
(1, 2-ビスジフェニルホスフィノエタン)ニッケルテトラフルオロ
ボレート、(2-ジフェニルホスフィノ-1-フェニルエチレンオキシ)
フェニルピリジンニッケル、ジクロロビストリフェニルホスフィンパラ
ジウム、ジクロロジベンゾニトリルパラジウム、ジクロロジアセトニト
リルパラジウム、ジクロロ(1, 2-ビスジフェニルホスフィノエタン)
パラジウム、ビストリフェニルホスフィンパラジウムビステトラフルオ
ロボレート、ビス(2, 2'-ビピリジン)メチル鉄テトラフルオロボ
レートエーテラートなどを挙げることができる。

なかでも、メチル(1, 2-ビスジフェニルホスフィノエタン)ニッ
ケルテトラフルオロボレートやビストリフェニルホスフィンパラジウム
ビステトラフルオロボレート、ビス(2, 2'-ビピリジン)メチル鉄
テトラフルオロボレートエーテラートのようなカチオン型錯体が好まし
く用いられる。

本発明においては、前記錯体化合物を一種用いてもよく、二種以上を
組み合わせて用いてもよい。

(B) 成分

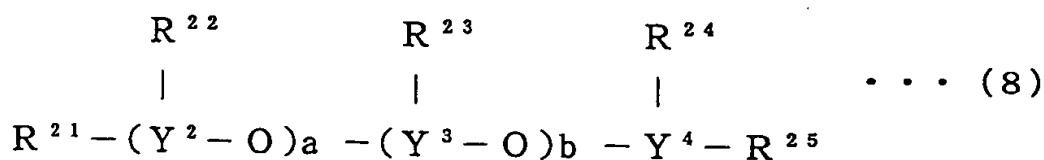
(イ) 酸素含有化合物及び／又は(ロ) 遷移金属化合物と反応してイ

オン性の錯体を形成しうる化合物である。これらのうち、好ましくは(イ)酸素含有化合物である。

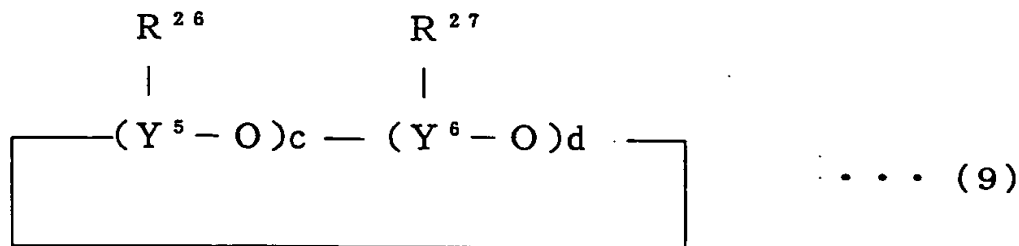
本発明においては、(B)成分を必須成分として配合する重合用触媒と、(B)成分を全く配合しない重合用触媒とを挙げている。

(イ)成分の酸素含有化合物

下記一般式(8)で表される化合物



及び／又は一般式(9)



で表される酸素含有化合物である。

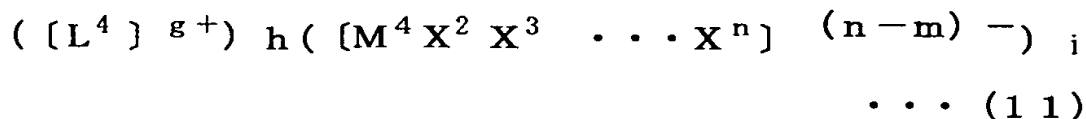
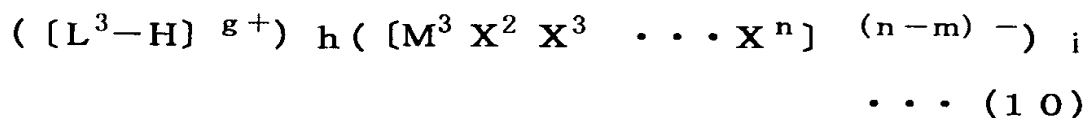
上記一般式(8)及び(9)において、 $R^{21} \sim R^{27}$ はそれぞれ炭素数1～8のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基が挙げられる。 $R^{21} \sim R^{27}$ はたがいに同一でも異なってもよく、 R^{26} 及び R^{27} はたがいに同一でも

異なってもよい。 $Y^2 \sim Y^6$ はそれぞれ周期律表 13 族元素を示し、具体的には B, Al, Ga, In 及び Tl が挙げられるが、これらの中で B 及び Al が好適である。 $Y^2 \sim Y^4$ はたがいにより異なってもよく、 Y^5 及び Y^6 はたがいにより異なってもよい。また、 $a \sim d$ はそれぞれ 0 ～ 50 の数であるが、 $(a + b)$ 及び $(c + d)$ はそれぞれ 1 以上である。 $a \sim d$ としては、それぞれ 1 ～ 20 の範囲が好ましく、さらには 1 ～ 10 の範囲が好ましく、特に 1 ～ 5 の範囲が好ましい。

このような触媒成分として用いる酸素含有化合物としては、アルキルアルミノキサンが好ましい。具体的な好適例としては、メチルアルミノキサンやイソブチルアルミノキサンが挙げられる。

(ロ) 遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物

遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物としては、複数の基が金属に結合したアニオンとカチオンとからなる配位錯化合物又はルイス酸を挙げることができる。複数の基が金属に結合したアニオンとカチオンとからなる配位錯化合物としては様々なものがあるが、例えば下記一般式 (10) 又は (11) で表される化合物を好適に使用することができる。



〔式 (10) 又は (11) 中、 L^4 は後述の M^5 , $R^{28}R^{29}M^6$ 又は $R^{30}3C$ であり、 L^3 はルイス塩基、 M^3 及び M^4 はそれぞれ周期律表の 5 族 ～ 15 族から選ばれる金属、 M^5 は周期律表の 1 族及び 8 族 ～ 12 族か

ら選ばれる金属、 M^6 は周期律表の 8 族～10 族から選ばれる金属、 X^2 ～ X^n はそれぞれ水素原子，ジアルキルアミノ基，アルコキシ基，アリールオキシ基，炭素数 1～20 のアルキル基，炭素数 6～20 のアリール基，アルキルアリール基，アリールアルキル基，置換アルキル基，有機メタロイド基又はハロゲン原子を示す。 R^{28} 及び R^{29} はそれぞれシクロペンタジエニル基，置換シクロペンタジエニル基，インデニル基又はフルオレニル基、 R^{30} はアルキル基を示す。 m は M^3 ， M^4 の原子価で 1～7 の整数、 n は 2～8 の整数、 g は L^3-H ， L^4 のイオン価数で 1～7 の整数、 h は 1 以上の整数、 $i = h \times g / (n - m)$ である。]

M^3 及び M^4 の具体例としては B, Al, Si, P, As, Sb などの各原子、 M^4 の具体例としては Ag, Cu, Na, Li などの各原子、 M^5 の具体例としては Fe, Co, Ni などの各原子が挙げられる。 X^2 ～ X^n の具体例としては、例えば、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基，ジエチルアミノ基など、アルコキシ基としてメトキシ基，エトキシ基， n -ブトキシ基など、アリールオキシ基としてフェノキシ基，2，6-ジメチルフェノキシ基，ナフチルオキシ基など、炭素数 1～20 のアルキル基としてメチル基，エチル基， n -プロピル基，イソプロピル基， n -ブチル基， n -オクチル基，2-エチルヘキシル基など、炭素数 6～20 のアリール基，アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基としてフェニル基， p -トリル基，ベンジル基，ペンタフルオロフェニル基，3，5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基，4-ターシャリーブチルフェニル基，2，6-ジメチルフェニル基，3，5-ジメチルフェニル基，2，4-ジメチルフェニル基，1，2-ジメチルフェニル基など、ハロゲンとして F, Cl, Br, I、有機メタロ

イド基として五メチルアンチモン基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシン基、ジシクロヘキシルアンチモン基、ジフェニル硼素基などが挙げられる。 R^{28} 及び R^{29} のそれぞれで表される置換シクロペンタジエニル基の具体例としては、メチルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基などが挙げられる。

本発明において、複数の基が金属に結合したアニオンとしては、具体的には $B(C_6F_5)_4^-$, $B(C_6HF_4)_4^-$, $B(C_6H_2F_3)_4^-$, $B(C_6H_3F_2)_4^-$, $B(C_6H_4F)_4^-$, $B[C_6(CF_3)F_4]_4^-$, $B(C_6H_5)_4^-$, PF_6^- , $P(C_6F_5)_6^-$, $Al(C_6HF_4)_4^-$ などが挙げられる。またカチオンとしては、 Cp_2Fe^+ , $(MeCp)_2Fe^+$, $(tBuCp)_2Fe^+$, $(Me_2Cp)_2Fe^+$, $(Me_3Cp)_2Fe^+$, $(Me_4Cp)_2Fe^+$, $(Me_5Cp)_2Fe^+$, Ag^+ , Na^+ , Li^+ などが挙げられ、またその他カチオンとしては、ピリジニウム, 2, 4-ジニトロ-N, N-ジエチルアニリニウム, ジフェニルアンモニウム, p-ニトロアニリニウム, 2, 5-ジクロロアニリン, p-ニトロ-N, N-ジメチルアニリニウム, キノリニウム, N, N-ジメチルアニリニウム, N, N-ジエチルアニリニウムなどの窒素含有化合物、トリフェニルカルベニウム, トリ(4-メチルフェニル)カルベニウム, トリ(4-メトキシフェニル)カルベニウムなどのカルベニウム化合物、 $CH_3PH_3^+$, $C_2H_5PH_3^+$, $C_3H_7PH_3^+$, $(CH_3)_2PH_2^+$, $(C_2H_5)_2PH_2^+$, $(C_3H_7)_2PH_2^+$, $(CH_3)_3PH^+$, $(C_2H_5)_3PH^+$, $(C_3H_7)_3PH^+$,

$(\text{CF}_3)_3\text{PH}^+$, $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}^+$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{P}^+$ 等のアルキルフォスフォニウムイオン, 及び $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_3^+$,
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}_2^+$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PH}^+$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+$,
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PH}^+$, $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PH}_2^+$,
 $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PH}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}^+$ などのアリールフォスフォニウムイオンなどが挙げられる。

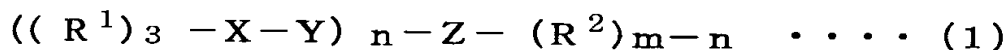
一般式 (10) 及び (11) の化合物の中で、具体的には、下記のもの
 を特に好適に使用できる。一般式 (10) の化合物としては、例えば
 テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム, テトラフェニル硼酸トリ
 (*n*-ブチル) アンモニウム, テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニ
 ウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリエチルアンモニ
 ウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリ (*n*-ブチル)
 アンモニウム, ヘキサフルオロ砒素酸トリエチルアンモニウム, テトラ
 キス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ピリジニウム, テトラ (ペンタフ
 ルオロフェニル) 硼酸ピロリニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェ
 ニル) 硼酸N, N-ジメチルアニリニウム, テトラキス (ペンタフルオ
 ロフェニル) 硼酸メチルジフェニルアンモニウムなどが挙げられる。一
 方、一般式 (11) の化合物としては、例えばテトラフェニル硼酸フェ
 ロセニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ジメチルフェ
 ロセニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸フェロセニウ
 ム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸デカメチルフェロセニ
 ウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸アセチルフェロセニ
 ウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ホルミルフェロセニ
 ウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸シアノフェロセニウ
 ム, テトラフェニル硼酸銀, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼

酸銀，テトラフェニル硼酸トリチル，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリチル，ヘキサフルオロ砒素酸銀，ヘキサフルオロアンチモン酸銀，テトラフルオロ硼酸銀などが挙げられる。

また、ルイス酸として、例えば、 $B(C_6F_5)_3$ ， $B(C_6HF_4)_3$ ， $B(H_2F_3)_3$ ， $B(C_6H_3F_2)_3$ ， $B(C_6H_4F)_3$ ， $B(C_6H_5)_3$ ， BF_3 ， $B[C_6(CF_3)F_4]_3$ ， PF_5 ， $P(C_6F_5)_5$ ， $Al(C_6HF_4)_3$ なども用いることができる。

(C) 成分

下記一般式 (1) で表される化合物である。



(式中、 R^1 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 30 の脂肪族炭化水素基、炭素数 6 ～ 30 の芳香族炭化水素基、炭素数 1 ～ 30 のアルコキシ基、炭素数 6 ～ 30 のアリーロキシ基、炭素数 1 ～ 30 のチオアルコキシ基、炭素数 6 ～ 30 のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、それぞれの R^1 は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。またそれぞれの R^1 は、必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。X は、14 族の元素を示し、Y は、16 族の元素を示し、Z は、2 族～13 族の金属元素を示す。 R^2 は、炭化水素基を示す。m は、金属元素 Z の価数の整数を示し、n は、1 ～ (m-1) の整数を示す。)

なかでも、次のものが好ましく用いられる。即ち、(1) X が炭素であり、Y が酸素であり、Z がアルミニウムであるもの、(2) 3 個の R^1 のうち、少なくとも 1 つが炭素数 6 ～ 30 の芳香族炭化水素基であるもの、(3) 3 個の R^1 のすべてが炭素数 1 以上の炭化水素基であるもの、(4) 3 個の R^1 のすべてが炭素数 6 ～ 30 の芳香族炭化水素基、

好ましくはフェニル基であるもの、(5) R^2 が炭素数2以上のアルキル基であるものである。

具体的には、 R^1 がすべてフェニル基であり、Xが炭素、Yが酸素、Zがアルミニウムであり、 $n=1$ であり、 R^2 がイソブチル基であるものが好ましく挙げられる。

(C) 成分としては、上記一般式で表される構造を持つものであれば、その製造方法は特に問わないが、①一般式 $(R^1)_3-C-OR^1$ 、 R^1-CO-R は $R^1-CO-OR^1$ で表される化合物から選ばれた少なくとも1種と、②一般式 $Z(R^2)_m$ で表される化合物とを反応させることにより得られたものが好に用いられる。(式中、 R^1 、Z及び R^2 は、前記と同様である。)

具体的には、アルコール類、エーテル類、アルデヒド類、ケトン類、カルボン酸類、カルボン酸エステル類から選ばれた少なくとも1種とアルミニウム化合物との反応生成物である。好ましくはアルコール類とアルミニウム化合物との反応生成物である。この場合においても、(1) $(R^1)_3$ における3個の R^1 の、少なくとも1つが炭素数6～30の芳香族炭化水素基であるもの、(2) $(R^1)_3$ における3個の R^1 のすべてが炭素数1以上の炭化水素基であるもの、(3) $(R^1)_3$ における3個の R^1 のすべてが炭素数6～30の芳香族炭化水素好ましくはフェニル基であるもの、(4) R^2 が炭素数2以上のアルキル基であるものが好ましく用いられ、具体的には、 R^1 がすべてフェニル基であり、 R^2 がイソブチル基であるものが好ましく挙げられる。即ち、トリフェニルメチルアルコールとトリイソブチルアルミニウムとの反応生成物を最も好ましくあげることができる。

①の化合物と②の化合物の反応条件としては特に制限はないが、次のような条件が好ましく選ばれる。即ち、配合比については、モル比で、①の化合物：②の化合物＝１：０．１～１０，好ましくは１：０．５～２，さらに好ましくは１：０．８～１．２である。反応温度は－８０℃～３００℃、好ましくは－１０℃～５０℃であり、反応時間は０．１分～５０時間、好ましくは０．１分～３時間である。また反応時に使用する溶媒も制限はないが、重合時に使用される溶媒が好ましく用いられる。

さらには、(C)成分として、上記一般式で示される化合物ではなく、次に示す(C 1)の化合物と(C 2)の化合物を直接触媒合成の場合、又は重合の場合に投入してもよい。即ち、この場合は、触媒成分としては、前記(A)遷移金属化合物、(B)酸素含有化合物及び／又は遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物、(C 1)、(C 2)、及び必要に応じて用いられる(D)アルキル化剤ということになる。

(C 1)とは、一般式 $(R^1)_3-C-OR^1$ 、 R^1-CO-R^1 又は R^1CO-OR^1 で表される化合物から選ばれた少なくとも１種であり、

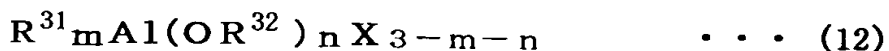
(C 2)とは、一般式 $Z(R^2)_m$ で表される化合物である。

(式中、 R^1 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～３０の脂肪族炭化水素基、炭素数６～３０の芳香族炭化水素基、炭素数１～３０のアルコキシ基、炭素数６～３０のアリーロキシ基、炭素数１～３０のチオアルコキシ基、炭素数６～３０のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、それぞれの R^1 は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。またそれぞれの R^1 は、必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。Zは、２族～１３族の金属元素を、mは、金属元素Zの価数の整数を示し、 R^2 は、炭化水素基を示す。)

具体的には、(C1)としては、アルコール類、エーテル類、アルデヒド類、ケトン類、カルボン酸類、カルボン酸エステル類から選ばれた少なくとも1種、好ましくはアルコール類が挙げられ、(C2)としては、アルミニウム化合物が挙げられる。この場合においても、(1) $(R^1)_3$ における3個の R^1 のうち少なくとも1つが炭素数6～30の芳香族炭化水素基であるもの、(2) $(R^1)_3$ における3個の R^1 のすべてが炭素数1以上の炭化水素基であるもの、(3) $(R^1)_3$ における3個の R^1 のすべてが炭素数6～30の芳香族炭化水素基もしくはフェニル基であるもの、(4) R^2 が炭素数2以上のアルキル基であるものが好ましく用いられ、より具体的には、(C1)としては、トリフェニルメチルアルコールが挙げられ、(C2)としては、トリイソブチルアルミニウムとを最も好ましく挙げることもできる。

(D) アルキル化剤

本発明のオレフィン系重合体製造用触媒においては、必要に応じて、アルキル化剤が用いられる。アルキル化剤としては様々なものがあるが、例えば、一般式 (12)



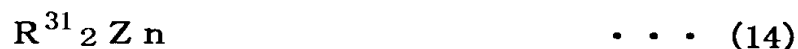
[式中、 R^{31} 及び R^{32} は、それぞれ炭素数1～8、好ましくは1～4のアルキル基を示し、Xは水素原子あるいはハロゲン原子を示す。また、 m は $0 < m \leq 3$ 、好ましくは2あるいは3、最も好ましくは3であり、 n は $0 \leq n < 3$ 、好ましくは0あるいは1である。]

で表わされるアルキル基含有アルミニウム化合物や一般式 (13)



[式中、 R^{31} は前記と同じである。]

で表わされるアルキル基含有マグネシウム化合物、さらには一般式 (14)



[式中、 R^{31} は前記と同じである。]

で表わされるアルキル基含有亜鉛化合物等が挙げられる。

これらのアルキル基含有化合物のうち、アルキル基含有アルミニウム化合物、とりわけトリアルキルアルミニウムやジアルキルアルミニウム化合物が好ましい。具体的にはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ n -プロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ n -ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ t -ブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジ n -プロピルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジ n -ブチルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジ t -ブチルアルミニウムクロリド等のジアルキルアルミニウムハライド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジメチルアルミニウムエトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド、ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド等があげられる。さらには、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジ n -プロピルマグネシウム、ジイソプロピルマグネシウム等のジアルキルマグネシウムやジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジ n -プロピルエチル亜鉛、ジイソプロピル亜鉛等のジアルキル亜鉛をあげることができる。

2. 触媒の調製方法

(1) 各成分の接触順序

本発明においては、各成分の接触順序に特に制限はなく、以下のような順序で接触させることができる。

(i) (A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分を用いる場合は、例えば、① (A) 成分と (B) 成分を接触させ、それに (C) 成分を接触させる方法や、② (A) 成分と (C) 成分を接触させ、それに (B) 成分を接触させる方法や、③ (B) 成分と (C) 成分を接触させ、それに (A) 成分を接触させる方法、さらには、④ 3 成分を同時に接触させる方法が挙げられる。

さらに、所望により (D) 成分を用いる場合においても、該 (D) 成分の接触順序は問わない。すなわち、(A) 成分に (D) 成分を接触させてから用いてもよく、(B) 成分に (D) 成分を接触させてから用いてもよく、また (C) 成分に (D) 成分を接触させてから用いてもよい。さらには、(A)、(B)、(D) 成分を予め接触させておき、その後、(C) 成分を接触させる方法でもよい。(ii) (A) 成分、(B) 成分、(C 1) 成分、及び (C 2) 成分を用いる場合も、上記 (i) の場合と同様に各成分を接触させる順序は問わないが、(C 1) 成分と (C 2) 成分については、他の成分を接触させる前に予め接触させておくのが好適である。さらに、所望により (D) 成分を用いる場合においても、上記 (i) の場合と同様と同様である。

(iii) 触媒成分として (B) 成分を用いない場合も、上記と同様である。

(2) 各成分の割合

(i) (B) 成分を用いる場合

① (A) 成分と (B) 成分のモル比は、(B) 成分として、酸素含有化合物を用いる場合、通常 (A) 成分 1 モルに対し、(B) 成分が、有機アルミニウム化合物の場合は、アルミニウム原子のモル比で 1 ~ 10,000、好ましくは、10 ~ 1,000 の範囲で選ばれる。また (B) 成分として、遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合

物を用いる場合、通常 (A) 成分 1 モルに対し、(B) 成分がホウ素化合物の場合は、ホウ素原子のモル比で 0.5～10、好ましくは、0.8～5 の範囲で選ばれる。

(ii) (B) 成分を用いる場合及び (B) 成分を用いない場合の両方の場合

① (C) 成分は、(A) 成分 1 モルに対し、(C) 成分が、アルミニウム化合物の場合は、アルミニウム原子のモル比で 0.5～1,000、好ましくは、1～100 の範囲で選ばれる。(D) 成分の配合量については、(A) 成分 1 モルに対し、(D) 成分が、アルミニウム化合物の場合は、アルミニウム原子のモル比で 0.5～1,000、好ましくは、1～100 の範囲で選ばれる。

② (C) 成分を用いず、(C1) 成分及び (C2) 成分を用いる場合、モル比で、(C1) 成分 : (C2) 成分 = 1 : 0.1～10、好ましくは 1 : 0.5～2、さらに好ましくは 1 : 0.8～1.2 である。(C2) 成分は、(A) 成分 1 モルに対し、(C2) 成分が、アルミニウム化合物の場合は、アルミニウム原子のモル比で 0.5～1,000、好ましくは、1～100 の範囲で選ばれる。(D) 成分の配合量については、上記①と同様である。

(3) 各成分の接触条件

触媒成分の接触については、窒素等の不活性気体中、重合温度以下で行なうことができるが、 $-30 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲で行なってもよい。

II. オレフィンスチレン系重合体の製造方法

1. 重合に供されるモノマー

本発明のオレフィンスチレン系重合体の製造方法は、前記のオレフィンスチレン類共重合用触媒を用いてオレフィンとスチレン類との共重合を好適に行うことができる。

オレフィンとしては特に制限はないが、炭素数2～20の α -オレフィンが好ましい。なかでもエチレン、プロピレンが好ましい。

α -オレフィンとしては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、4-フェニル-1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3, 3-ジメチル-1-ペンテン、3, 4-ジメチル-1-ペンテン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ヘキセン、5-メチル-1-ヘキセン、6-フェニル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、ビニルシクロヘキサン等の α -オレフィン類、ヘキサフルオロプロペン、テトラフルオロエチレン、2-フルオロプロペン、フルオロエチレン、1, 1-ジフルオロエチレン、3-フルオロプロペン、トリフルオロエチレン、3, 4-ジクロロ-1-ブテン等のハロゲン置換 α -オレフィン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-プロピルノルボルネン、5, 6-ジメチルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネン等の環状オレフィン等が挙げられる。

スチレン類としては特に制限はないが、スチレン、アルキルスチレン類、ジビニルベンゼンが好ましい。中でも、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ジビニルベンゼンが好ましい。

スチレン類としては、スチレン、p-メチルスチレン、p-エチルスチレン、p-プロピルスチレン、p-イソプロピルスチレン、p-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-フェニルスチレン、o-メチルスチレン、o-エチルスチレン、o-プロピルスチレン、o-イソプロピルスチレン、m-メチルスチレン、m-エチルスチレン、

m-イソプロピルスチレン、m-ブチルスチレン、メシチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 5-ジメチルスチレン、3, 5-ジメチルスチレン等のアルキルスチレン類、p-メトキシスチレン、o-メトキシスチレン、m-メトキシスチレン等のアルコキシスチレン類、p-クロロスチレン、m-クロロスチレン、o-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、m-ブロモスチレン、o-ブロモスチレン、p-フルオロスチレン、m-フルオロスチレン、o-フルオロスチレン、o-メチル-p-フルオロスチレン等のハロゲン化スチレン、更にはトリメチルシリルスチレン、ビニル安息香酸エステル、ジビニルベンゼン等を挙げることができる。

本発明においては、上記オレフィン及びスチレン類は一種用いてもよいし、二種以上を任意に組み合わせて用いてもよい。

2. 重合条件

オレフィン及びスチレン類を重合させる方法については特に制限はなく、スラリー重合法、溶液重合法、気相重合法、塊状重合法、懸濁重合法など、任意の重合法を採用することができる。この場合、触媒の各成分とモノマーとの接触順序についても制限はない。即ち、前記のように触媒の各成分を予め混合して触媒を調製したのち、そこへモノマーを投入する方法でもよい。或いは、触媒の各成分を予め混合して触媒を調製しておくのではなく、触媒の各成分とモノマーを全く任意の順序で重合の場に投入する方法でもよい。好ましい形態としては、前記(C)成分、又は(C1)成分並びに(C2)成分以外の成分、即ち、(A)成分、(B)成分、(D)成分を予め混合しておき、一方、モノマーと前記(C)成分、又はモノマーと(C1)成分並びに(C2)成分とを別に混合しておき、しかる後に、これら両者を重合直前に混合することにより、重合を行なわせる方法が挙げられる。

重合溶媒を用いる場合には、その溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、シクロヘキサン、塩化メチレン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等の炭化水素類やハロゲン化炭化水素類などが挙げられる。これらは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、重合に用いるモノマーもその種類によっては使用することができる。

また、重合反応における触媒の使用量は、溶媒1リットル当たり、(A)成分が、通常0.1~100マイクロモル、好ましくは0.5~25マイクロモルの範囲になるように選ぶのが重合活性および反応器効率の面から有利である。

重合条件については、圧力は、通常、常圧~2000 kg/cm² G (196 MPa G) の範囲が選択される。また、反応温度は、通常、-50~250℃の範囲である。重合体の分子量の調節方法としては、各触媒成分の種類、使用量、重合温度の選択および水素の導入などが挙げられる。

3. オレフィンスチレン系共重合体

上記触媒を用い、スチレン類を重合することによって得られるオレフィンスチレン系共重合体は、ポリスチレン、ポリ(置換スチレン)、ポリ(ビニル安息香酸エステル)及びこれらの混合物、あるいはこれらを主成分とする共重合体を意味する。

なお、ここでポリ(置換スチレン)としては、ポリ(メチルスチレン)、ポリ(エチルスチレン)、ポリ(イソプロピルスチレン)、ポリ(ターシャリブチルスチレン)、ポリ(フェニルスチレン)、ポリ(ビニルスチレン)などのポリ(炭化水素置換スチレン)、ポリ(クロロスチレン)、ポリ(ブロモスチレン)、ポリ(フルオロスチレン)などのポリ(ハロゲン化スチレン)、ポリ(メトキシスチレン)、ポリ(エトキシスチレ

ン)などのポリ(アルコキシスチレン)などがある。これらの中で、特に好ましいオレフィンスチレン系重合体としては、ポリスチレン、ポリ(p-メチルスチレン)、ポリ(m-メチルスチレン)、ポリ(p-ターシャリーブチルスチレン)、ポリ(p-クロロスチレン)、ポリ(m-クロロスチレン)、ポリ(p-フルオロスチレン)、さらにはスチレンとp-メチルスチレンとの共重合体、スチレンとp-ターシャリーブチルスチレンとの共重合体、スチレンとジビニルベンゼンとの共重合体を挙げることができる。

上記単量体は、それぞれ単独で重合させてもよく、また二種以上を組み合わせて重合させてもよい。

次に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら制限されるものではない。

〔実施例1〕

(1) (C) 成分の調製

トリフェニルメタノール455ミリグラム(1.75mmol)のトルエン溶液に2Mのトリイソブチルアルミニウム0.875ミリリットルを-78℃で添加し、室温にて24時間攪拌した。このとき得られた(C)成分の濃度は、0.1mol/リットルである。

生成物を¹H-NMR測定することにより、(C)成分が調製されていることが確認できた。

(2) 重合体の製造

触媒投入管付きの1.6リットル容積のオートクレーブにトルエン180ミリリットル、スチレン200ミリリットル、トリイソブチルアルミニウムの1.0Mトルエン溶液1.0ミリリットル、メチルアルミノキサン1.43Mトルエン溶液3.5ミリリットル、及び上記(1)で得られた(C)成分5ミリリットルを順次投入し、50℃に昇温した。

次いでエチレンを $3 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ (0.294 MPa G) で導入した。次いで触媒投入管からトルエン 20 ミリリットルに溶解した 10.0 マイクロモルの (*t*-ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル η^5 -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリドを投入した。エチレンが圧力 $3 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ (0.294 MPa G) を保てるように連続的に供給しながら、 15 分間重合を行なった。その後、メタノールの添加により重合を停止した。重合体は大量のメタノールを加えてろ過分離し、減圧下 60°C で 4 時間乾燥した。その結果 47.2 g のエチレン・スチレン共重合体を得られた。GPC-FT/IR で測定したところ、重量平均分子量はポリスチレン換算で 19 万、分子量分布は 2.4 であった。 ^1H -NMR で測定したところ、スチレン含量は 39 モルパーセントであった。また、 ^{13}C -NMR で測定したところ、ランダム共重合体の構造が確認された。

[比較例 1]

実施例 1 の (2) において実施例 1 (1) の (C) 成分を投入しなかったこと以外は実施例 1 と同様に行った。

その結果 30.9 g のエチレン・スチレン共重合体を得られた。GPC-FT/IR で測定したところ、重量平均分子量はポリスチレン換算で 20 万、分子量分布は 2.6 であった。 ^1H -NMR で測定したところ、スチレン含量は 37 モルパーセントであった。また、 ^{13}C -NMR で測定したところ、ランダム共重合体の構造が確認された。

[実施例 2]

触媒投入管付きの 1.6 リットル容積のオートクレーブにトルエン 170 ミリリットル、スチレン 200 ミリリットル、トリイソブチルアルミニウムの 1.0 M トルエン溶液 1.0 ミリリットル、ジイソブチルア

ルミニウムトリフェニルメトキシドの0.1モル濃度のエチルベンゼン溶液5.0ミリリットルを順次投入し、50℃に昇温した。次いで、このオートクレープに、エチレンをその圧力が3 kg/cm² G (0.294 MPa G) になるよう導入した。そして、触媒投入管から、10.0マイクロモルのオクタヒドロフルオレニルチタニウムトリメトキシドと10.0ミリモルのメチルアルモキサンをトルエン25ミリリットルに溶解させた溶液を投入した。エチレンの圧力が3 kg/cm² G (0.294 MPa G) を保てるように連続的に供給しながら、1時間共重合を行なった。その後、メタノールの添加により共重合を停止した。重合体は大量のメタノールを加えてろ過分離し、減圧下60℃で4時間乾燥した。その結果、16.2 gのエチレン・スチレン共重合体を得られた。また、¹³C-NMRで測定したところ、スチレン含量は99モル%であった。

〔比較例2〕

触媒投入管付きの1.6リットル容積のオートクレープにトルエン175ミリリットル、スチレン200ミリリットル、トリイソブチルアルミニウムの1.0Mトルエン溶液1.0ミリリットルを順次投入し、50℃に昇温した。次いで、このオートクレープに、エチレンをその圧力が3 kg/cm² G (0.294 MPa G) になるよう導入した。そして、触媒投入管から、10.0マイクロモルのオクタヒドロフルオレニルチタニウムトリメトキシドと10.0ミリモルのメチルアルモキサンをトルエン25ミリリットルに溶解させた溶液を投入した。エチレンの圧力が3 kg/cm² G (0.294 MPa G) を保てるように連続的に供給しながら、1時間共重合を行なった。その後、メタノールの添加により共重合を停止した。重合体は大量のメタノールを加えてろ過分離

し、減圧下 60℃で4時間乾燥した。その結果、6.7 gのエチレン・スチレン共重合体を得られた。また、 ^{13}C -NMRで測定したところ、スチレン含量は99モル%であった。

〔実施例3〕

触媒投入管付きの1.6リットル容積のオートクレーブにトルエン165ミリリットル、スチレン200ミリリットル、トリイソブチルアルミニウムの1.0Mトルエン溶液1.0ミリリットル、ジイソブチルアルミニウムトリフェニルメトキシドの0.1モル濃度のエチルベンゼン溶液10.0ミリリットルを順次投入し、50℃に昇温した。次いで、このオートクレーブに、エチレンをその圧力が $3\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ (0.294 MPa G)になるよう導入した。そして、触媒投入管から、10.0マイクロモルのN,N-ジメチルアミノエチルーテトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムジクロリドと10.0ミリモルのメチルアルモキサンをトルエン25ミリリットルに溶解させた溶液を投入した。エチレンの圧力が $3\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ (0.294 MPa G)を保てるように連続的に供給しながら、1時間共重合を行なった。その後、メタノールの添加により共重合を停止した。重合体は大量のメタノールを加えてろ過分離し、減圧下60℃で4時間乾燥した。その結果、4.6 gのエチレン・スチレン共重合体を得られた。

〔比較例3〕

触媒投入管付きの1.6リットル容積のオートクレーブにトルエン175ミリリットル、スチレン200ミリリットル、トリイソブチルアルミニウムの1.0Mトルエン溶液1.0ミリリットルを順次投入し、50℃に昇温した。次いで、このオートクレーブに、エチレンをその圧力が $3\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ (0.294 MPa G)になるよう導入した。そし

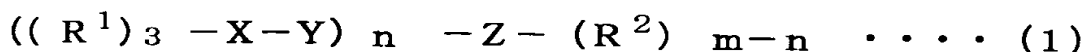
て、触媒投入管から、10.0マイクロモルのN,N-ジメチルアミノエチルーテトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムジクロリドと10.0ミリモルのメチルアルモキサンをトルエン25ミリリットルに溶解させた溶液を投入した。エチレンの圧力が3 kg/cm² G (0.294 MPa G) を保てるように連続的に供給しながら、1時間共重合を行なった。その後、メタノールの添加により共重合を停止した。重合体は大量のメタノールを加えてろ過分離し、減圧下60℃で4時間乾燥した。その結果、1.7 gのエチレン・スチレン共重合体を得られた。

産業上の利用分野

本発明のオレフィーン-スチレン類共重合用触媒を用いることにより、スチレン類連鎖部が主としてシンジオタクチック構造を有するオレフィーン-スチレン系共重合体を効率よく、安価に製造することができる。

請 求 の 範 囲

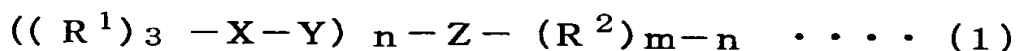
1. (A) 遷移金属化合物、
- (B) 酸素含有化合物、
- (C) 下記一般式 (I-1) で表される化合物、



(式中、 R^1 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～30 の脂肪族炭化水素基、炭素数 6～30 の芳香族炭化水素基、炭素数 1～30 のアルコキシ基、炭素数 6～30 のアリーロキシ基、炭素数 1～30 のチオアルコキシ基、炭素数 6～30 のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、それぞれの R^1 は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。またそれぞれの R^1 は、必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。X は、14 族の元素を示し、Y は、16 族の元素を示し、Z は、2 族～13 族の金属元素を示す。 R^2 は、炭化水素基を示す。m は、金属元素 Z の価数の整数を示し、n は、1～(m-1) の整数を示す。)

及び、必要に応じて用いられる (D) アルキル化剤からなるオレフィン-スチレン類共重合用触媒。

2. (A) 遷移金属化合物、
- (C) 下記一般式 (I-1) で表される化合物、



(式中、 R^1 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～30 の脂肪族炭化水素基、炭素数 6～30 の芳香族炭化水素基、炭素数 1～30 のアルコキシ基、炭素数 6～30 のアリーロキシ基、炭素数 1～30 のチオアル

ルコキシ基、炭素数6～30のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、それぞれの R^1 は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。またそれぞれの R^1 は、必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。Xは、14族の元素を示し、Yは、16族の元素を示し、Zは、2族～13族の金属元素を示す。 R^2 は、炭化水素基を示す。mは、金属元素Zの価数の整数を示し、nは、1～(m-1)の整数を示す。)

及び、必要に応じて用いられる(D)アルキル化剤からなるオレフィンスチレン類共重合用触媒。

3. 前記(C)において、Xが炭素であり、Yが酸素であり、Zがアルミニウムである上記1又は2に記載のオレフィンスチレン類共重合用触媒。

4. 前記(C)の化合物が、①一般式 $(R^1)_3-C-OR^3$, R^4-CO-R^5 又は $R^6-CO-OR^7$ で表される化合物から選ばれた少なくとも1種と、②一般式 $Z(R^2)_m$ で表される化合物との反応生成物である上記1又は2に記載のオレフィンスチレン類共重合用触媒。

(式中、 R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 及び R^7 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、炭素数1～30のチオアルコキシ基、炭素数6～30のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、 R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 及び R^7 は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。また R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 及び R^7 は、それぞれ必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。Zは、2族～13族

の金属元素を、 m は、金属元素 Z の価数の整数を示し、 R^2 は、炭化水素基を示す。)

5. (A) 遷移金属化合物、

(B) 酸素含有化合物及び／又は遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物、

(C1) 一般式 $(R^1)_3 - C - OR^3$, $R^4 - CO - R^5$ 又は $R^6 - CO - OR^7$ で表される化合物から選ばれた少なくとも1種、

(式中、 R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 及び R^7 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、炭素数1～30のチオアルコキシ基、炭素数6～30のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、 R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 及び R^7 は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。また R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 及び R^7 は、それぞれ必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。)

(C2) 一般式 $Z (R^2)_m$ で表される化合物

(式中、 Z は、2族～13族の金属元素を、 m は、金属元素 Z の価数の整数を示し、 R^2 は、炭化水素基を示す。)

、及び必要に応じて用いられる (D) アルキル化剤からなるオレフィンスチレン類共重合用触媒。

6. (A) 遷移金属化合物、

(C1) 一般式 $(R^1)_3 - C - OR^3$, $R^4 - CO - R^5$ 又は $R^6 - CO - OR^7$ で表される化合物から選ばれた少なくとも1種、

(式中、 R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 及び R^7 は、水素原子、ハロゲン

原子、炭素数 1 ～ 30 の脂肪族炭化水素基、炭素数 6 ～ 30 の芳香族炭化水素基、炭素数 1 ～ 30 のアルコキシ基、炭素数 6 ～ 30 のアリーロキシ基、炭素数 1 ～ 30 のチオアルコキシ基、炭素数 6 ～ 30 のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、 R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 及び R^7 は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。また R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 及び R^7 は、それぞれ必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。)

(C2) 一般式 $Z(R^2)_m$ で表される化合物

(式中、Z は、2 族～13 族の金属元素を、m は、金属元素 Z の価数の整数を示し、 R^2 は、炭化水素基を示す。)

、及び必要に応じて用いられる (D) アルキル化剤からなるオレフィンスチレン類共重合用触媒。

7. 前記 3 個の R^1 のうち、少なくとも 1 つが炭素数 6 ～ 30 の芳香族炭化水素基である上記 1 ～ 6 のいずれかに記載のオレフィンスチレン類共重合用触媒。

8. 前記 3 個の R^1 のすべてが炭素数 6 ～ 30 の芳香族炭化水素基である上記 1 ～ 6 のいずれかに記載のオレフィンスチレン類共重合用触媒。

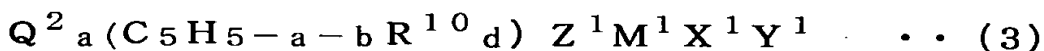
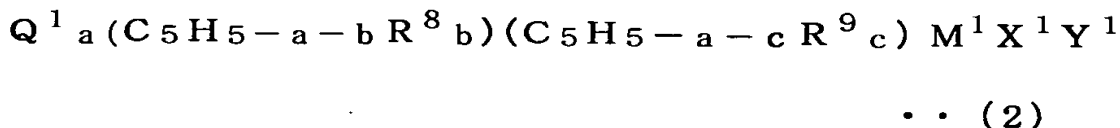
9. 前記 3 個の R^1 のすべてがフェニル基である上記 1 ～ 6 のいずれかに記載のオレフィンスチレン類共重合用触媒。

10. 前記 R^2 が炭素数 2 以上のアルキル基である上記 1 ～ 9 のいずれかに記載のオレフィンスチレン類共重合用触媒。

11. 前記 Z がアルミニウムである上記 4 ～ 10 のいずれかに記載のオレフィンスチレン類共重合用触媒。

12. 前記 (A) 遷移金属化合物が、下記の一般式 (2) ～ (6) のいずれかで表されるものである上記 1 ～ 11 のいずれかに記載のオレフィ

ンースチレン類共重合用触媒。

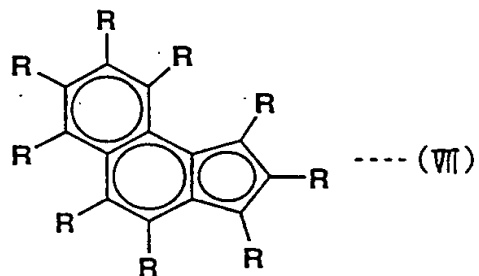
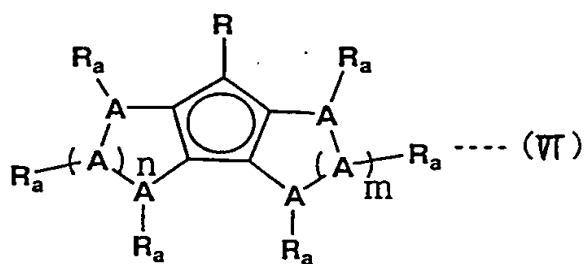
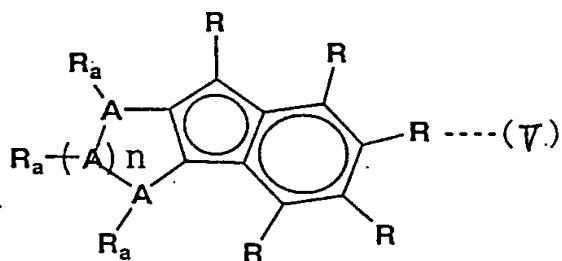
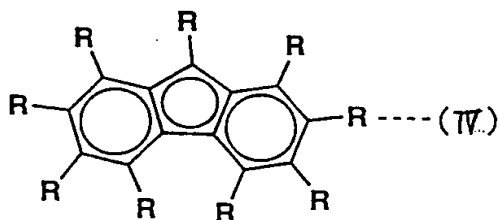
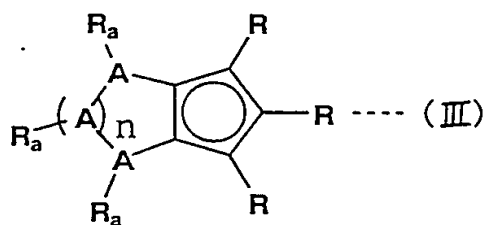
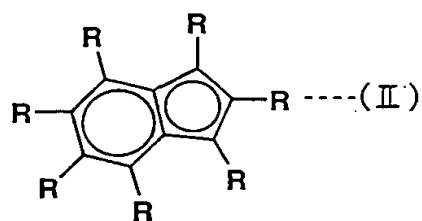
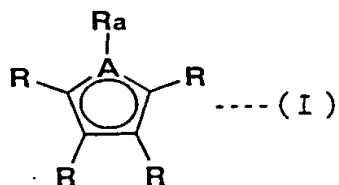


[式中、 Q^1 は二つの共役五員環配位子 ($C_5H_5-a-bR^8{}_b$)及び($C_5H_5-a-cR^9{}_c$)を架橋する結合性基を示し、 Q^2 は共役五員環配位子 ($C_5H_5-a-bR^{10}{}_d$)と Z^1 基を架橋する結合性基を示す。

R^8 , R^9 , R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、複数あるときは、互いに同一であっても異なっているいてもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。 a は0, 1又は2である。 b , c 及び d は、 $a=0$ のときはそれぞれ0～5の整数、 $a=1$ のときはそれぞれ0～4の整数、 $a=2$ のときはそれぞれ0～3の整数を示す。 e は0～5の整数を示す。 M^1 は周期律表4～6族の遷移金属を示し、 M^2 は周期律表8～10族の遷移金属を示す。また、 L^1 , L^2 はそれぞれ配位結合性の配位子を表わし、 X^1 , Y^1 , Z^1 , W^1 , U^1 は、それぞれ共有結合性又はイオン結合性の配位子を表している。なお、 L^1 , L^2 , X^1 , Y^1 , Z^1 , W^1 および U^1 は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。]

13. 上記12における一般式(4)の($C_5H_5-eR^{11}{}_e$)基が、下

記一般式 (I) ~ (VII) で表されるいずれかである遷移金属化合物 (A) を用いる上記 1 2 に記載のオレフィンスチレン類共重合用触媒。



[式中、Aは13、14、15又は16族の元素を示し、Aは、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。Rは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、炭素数1～30のチオアルコキシ基、炭素数6～30のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、カルボキシル基又は炭素数3～30のアルキルシリル基、アルキルシリルアルキル基を示し、Rは、それぞれ相互に同一であっても異なってもよく、また、必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。aは0、1又は2を示し、n及びmは、1以上の整数を示す。]

14. 上記1～13のいずれかに記載の重合用触媒を用いてオレフィンとスチレン類を共重合することを特徴とするオレフィンスチレン系共重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01101

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ , C08F 4/646, C08F 4/642, C08F 210/00, C08F 212/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ , C08F 4/60-4/70, C08F 210/00-210/18, C08F 212/00-212/212/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, 707013, A1 (IDEMITSU KOSAN COMPANY LIMITED), 17 April, 1996 (17.04.96), Claims; page 6, lines 8 to 25 & JP, 7-33812, A & US, 5747614, A & WO, 95/01378, A1	1, 3-5, 10-14
PX	EP, 911346, A2 (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd), 28 April, 1999 (28.04.99), Claims; page 17, lines 21 to 29 & JP, 11-189620, A	1, 3-5, 10-14
X	JP, 10-168112, A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 23 June, 1998 (23.06.98), Claims; Par. Nos. 0098, 0099, 0102, 0103 (Family: none)	1, 3-5, 10, 11, 14
Y	JP, 9-176220, A (Sumitomo Chemical Company, Limited), 08 July, 1997 (08.07.97), Claims; Par. Nos. 0024 to 0026, 0036 (Family: none)	2, 6-14
Y	JP, 9-165410, A (Elf Atochem SA.), 24 June, 1997 (24.06.97), Claims; Par. Nos. 0028, 0041, 0053	2, 6-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 May, 2000 (11.05.00)

Date of mailing of the international search report

23.05.00

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01101

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	& EP, 774470, A1 & CA, 2190023, A & KR, 97027115, A	
Y	EP, 417313, A1 (IDEMITSU KOSAN COMPANY LIMITED), 20 March, 1991 (20.03.91), Claims & JP, 3-7705, A & US, 5260394, A & KR, 9512724, B1 & WO, 90/11305, A1	2,6-14
A	JP, 9-255711, A (Mitsui Petrochemical Ind. Ltd.), 30 September, 1997 (30.09.97), Claims; Par. No. 0115 (Family: none)	1-14
A	JP, 9-278817, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 28 October, 1997 (28.10.97), Claims; Par. Nos. 0037 to 0039 (Family: none)	1-14